

**RENATA BACHMANN GUIMARÃES VALT**

**REGENERAÇÃO ELETROCINÉTICA, RECICLAGEM E REUSO DE  
CATALISADORES DESATIVADOS DE FCC NA ADSORÇÃO DE DIÓXIDO  
DE CARBONO E CRAQUEAMENTO DE PETRÓLEO.**

**Curitiba**

**2012**

**RENATA BACHMANN GUIMARÃES VALT**

**REGENERAÇÃO ELETROCINÉTICA, RECICLAGEM E REUSO DE  
CATALISADORES DESATIVADOS DE FCC NA ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE  
CARBONO E CRAQUEAMENTO DE PETRÓLEO.**

**Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de  
grau de Doutor. Área de concentração: Engenharia e  
Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de  
Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.**

**Orientadora: Prof. Dra. Maria José Jerônimo de  
Santana Ponte**

**Co-orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte**

**Curitiba**

**2012**

Valt, Renata Bachmann Guimarães

Regeneração eletrocinética, reciclagem e reuso de catalisadores desativados de FCC na adsorção de dióxido de carbono e craqueamento de petróleo / Renata Bachmann Guimarães Valt. – Curitiba, 2012.

119 f. : il.; tab.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE.

Orientador: Maria José Jerônimo de Santana Ponte

Coorientador: Haroldo de Araújo Ponte

1. Petróleo - Craqueamento catalítico. I. Ponte, Maria José Jerônimo De Santana. II. Ponte, Haroldo de Araújo. III. Título.

CDD 665.533

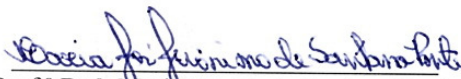


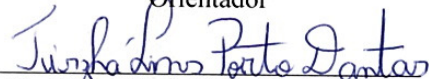
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais  
Setor de Tecnologia

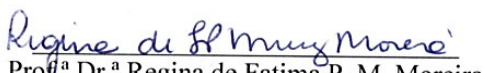
**RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO**

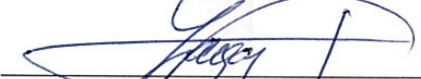
Aos 10 dias do mês de abril de 2012, no Auditório do CESEC - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a quadragésima oitava defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia de Materiais. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Maria José J. de Santana Ponte (UFPR), José Viriato Coelho Vargas (UFPR), Carlos Itsuo Yamamoto (UFPR), Tirzhá Lins Porto Dantas (UFPR), Regina de Fatima Peralta Muniz Moreira (UFSC), Cláudia Sayer (UFSC). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **RENATA BACHMANN GUIMARÃES VALT** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada **“REGENERAÇÃO ELETROCINÉTICA, RECICLAGEM E REUSO DE CATALISADORES DESATIVADOS DE FCC NA ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO E CRAQUEAMENTO DE PETRÓLEO.”** Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

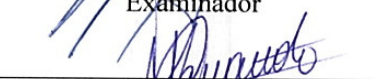
Curitiba, 10 de abril de 2012.

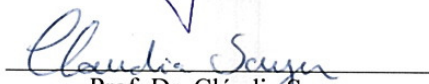
  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria José J. de Santana Ponte  
Orientador

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Tirzhá Lins Porto Dantas  
Examinador

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Regina de Fatima P. M. Moreira  
Examinador

  
Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas  
Examinador

  
Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto  
Examinador

  
Prof. Dr. Cláudia Sayer  
Examinador

*Dedico este trabalho à minha Família  
que sempre me apoiou e ajudou a  
vencer todos os desafios.*

## **AGRADECIMENTOS**

- Agradeço a Deus pelo dom da Vida;
- À Minha Família: meu esposo Emerson, filhos João Henrique e Gustavo, meu pai Reinaldo, minha mãe Vera e meus irmãos Regis, Ana Maria e Marina, por acreditarem fielmente em meus objetivos e anseios;
- Aos Professores Maria José e Haroldo pelo apoio, dedicação e confiança no trabalho realizado;
- Aos colegas do GEA pela grande e vital ajuda no desenvolver deste estudo.
- Aos laboratórios: Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos (LACAUT – UFPR), Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR - UFPR) e Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) pelas análises realizadas;
- Ao apoio financeiro da Agência Nacional de Petróleo – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – PRH-ANPQMCT, em particular ao PRH-24 da Universidade Federal do Paraná.

*"É do buscar e não do achar que nasce o que eu não conhecia."*

*Clarice Lispector*

## RESUMO

Uma das principais utilizações de catalisadores na indústria de petróleo ocorre na etapa de craqueamento catalítico. Após vários ciclos de uso e regeneração, estes catalisadores são dispostos na natureza tornando-se assim um grave problema ambiental. Neste trabalho o catalisador desativado proveniente de uma unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC) foi tratado através de remediação eletrocinética com diferentes eletrodos e eletrólitos e então testado como adsorvente de dióxido de carbono e como catalisador de craqueamento de petróleo. As análises indicaram que a remediação eletrocinética recuperou cerca de 50% da área superficial do material, através da remoção de metais pesados presentes inicialmente no catalisador, sem afetar sua estrutura. Observou-se uma remoção de aproximadamente 30% do teor de vanádio e apenas 2% do teor de níquel. Com relação à adsorção de dióxido de carbono, o melhor resultado para os testes de curva de ruptura foi obtido com citrato de sódio como eletrólito e anodo de Ti/Ru-Ir, com um valor de capacidade de equilíbrio de adsorção de  $51,38 \pm 2,27$  mg/g. Os testes de atividade catalítica revelaram uma recuperação de 6% de sua capacidade para o catalisador remediado, indicando ainda uma maior seletividade do catalisador remediado para a formação de olefinas leves como propeno e eteno. Deste modo, com os resultados alcançados, conclui-se que ocorreu um desempenho favorável do catalisador remediado como adsorvente de dióxido de carbono e também novamente como catalisador no processo de FCC.

Palavras-chave: remediação eletrocinética, adsorção, catalisador desativado, dióxido de carbono, catálise



## ABSTRACT

A major use of catalysts in the petroleum industry occurs in the catalytic cracking step. These catalysts are disposed in nature after several cycles of use and regeneration, thus becoming a serious environmental problem. In this research the deactivated catalyst from a Fluidized Catalytic Cracking (FCC) was treated by electrokinetic remediation with different electrodes and electrolytes and then tested as both adsorbent of carbon dioxide and petroleum cracking catalyst. Analyses indicated that the electrokinetic remediation recovered about 50% of the material surface area, by removing heavy metals initially present in the catalyst without affecting its structure. There was an approximately 30% removal of the vanadium content and 2% of the nickel content. With respect to adsorption of carbon dioxide, the best result for the testing of breakthrough curve was obtained with sodium citrate as electrolyte and anode of Ti/Ru- Ir. The value of equilibrium adsorption capacity of  $51.38 \pm 2.27$  mg/g catalyst was obtained. The tests of catalytic activity showed a recovery of 6% in performance to the catalyst remedied, indicating a larger selectivity of the remedied catalyst to form light olefins such as propylene and ethylene. Thus, with the obtained results, it is concluded that there was a favorable performance of remedied catalyst as adsorbent of carbon dioxide and also again as catalyst in the FCC process.

Keywords: electrokinetic remediation, adsorption, catalyst deactivated, carbon dioxide, catalysis

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESTRUTURA POROSA DA ZEÓLITA Y .....	23
FIGURA 2 – CONCEITO DA EXTRAÇÃO ELETROCINÉTICA DE CONTAMINANTES	29
FIGURA 3 – CÉLULA ELETROQUÍMICA ESQUEMÁTICA COM OS PRINCIPAIS COMPONENTES .....	30
FIGURA 4 – FATORES QUE INFLUENCIAM AS REAÇÕES ELETROQUÍMICAS.....	31
FIGURA 5 – QUATRO PASSOS DA ADSORÇÃO .....	41
FIGURA 6 – CLASSIFICAÇÃO BDDT DAS ISOTERMAS .....	44
FIGURA 7 – TIPOS DE HISTERESE.....	45
FIGURA 8 – CURVA DE RUPTURA EM LEITO FIXO .....	49
FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO DO REATOR ELETROCINÉTICO .....	62
FIGURA 10 – ESQUEMA DA INSTALAÇÃO DE REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA EXPERIMENTAL .....	63
FIGURA 11 – COLUNA DE ADSORÇÃO PARA AQUISIÇÃO DAS CURVAS DE RUPTURA.....	67
FIGURA 12 – ESQUEMA DA INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL DE ADSORÇÃO DE CO <sub>2</sub> .....	68
FIGURA 13 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS CATALISADORES DESATIVADOS E REMEDIADOS .....	74
FIGURA 14 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: (A) ANTES DA REMEDIAÇÃO COM AUMENTO DE 100X, (B) APÓS A REMEDIAÇÃO NO EXPERIMENTO A COM AUMENTO DE 100X, (C) APÓS A REMEDIAÇÃO NO EXPERIMENTO C COM AUMENTO DE 200X .....	75
FIGURA 15 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM AUMENTO DE 3500X: (A) ANTES DA REMEDIAÇÃO E (B) APÓS A REMEDIAÇÃO NO EXPERIMENTO A.....	76
FIGURA 16 – ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO SOBRE CATALISADOR DESATIVADO 1: ○ ADSORÇÃO E □ DESSORÇÃO .....	77

FIGURA 17 – ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO SOBRE CATALISADOR DESATIVADO 2: ○ ADSORÇÃO E □ DESSORÇÃO .....	78
FIGURA 18 – ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO SOBRE CATALISADOR REMEDIADO COM ÁCIDO SULFÚRICO NO EXPERIMENTO A: ○ ADSORÇÃO E □ DESSORÇÃO .....	78
FIGURA 19 – ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO SOBRE CATALISADOR REMEDIADO COM ÁCIDO SULFÚRICO NO EXPERIMENTO B: ○ ADSORÇÃO E □ DESSORÇÃO .....	79
FIGURA 20 – ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO SOBRE CATALISADOR REMEDIADO COM CITRATO DE SÓDIO NO EXPERIMENTO C: ○ ADSORÇÃO E □ DESSORÇÃO .....	79
FIGURA 21 – ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO SOBRE CATALISADOR REMEDIADO COM CITRATO DE SÓDIO NO EXPERIMENTO D: ○ ADSORÇÃO E □ DESSORÇÃO .....	80
FIGURA 22 – CURVAS DE TG (EM PRETO) E DTA (EM VERMELHO) PARA O CATALISADOR DESATIVADO 1 .....	83
FIGURA 23 – CURVAS DE TG (EM PRETO) E DTA (EM VERMELHO) PARA O CATALISADOR REMEDIADO COM ÁCIDO SULFÚRICO .....	84
FIGURA 24 – SEÇÃO DE MICROTOMOGRÁFIA DE RAIOS-X.....	87
FIGURA 25 – MICROTOMOGRÁFIA DE RAIOS-X .....	88
FIGURA 26 – ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS DE ADSORÇÃO DE CO <sub>2</sub> (30 °C) .....	90
FIGURA 27 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES PREDITOS PELOS MODELOS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH E OS DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO .....	91
FIGURA 28 – CURVA DE RUPTURA PARA CATALISADOR DESATIVADO 1 E CATALISADOR REMEDIADO DO EXPERIMENTO A.....	93
FIGURA 29 – CURVA DE RUPTURA PARA CATALISADOR DESATIVADO 2 E CATALISADOR REMEDIADO DOS EXPERIMENTOS B, C E D .....	94

FIGURA 30 – CONVERSÃO GLOBAL DE GASÓLEO UTILIZANDO DIFERENTES QUANTIDADES DE CATALISADORES DESATIVADO 1 E REMEDIADO A .....	99
FIGURA 31 – TESTES DE CONVERSÃO DE GASÓLEO EM MOLÉCULAS MENORES – SELETIVIDADE A COQUE .....	100
FIGURA 32 – TESTES DE CONVERSÃO DE GASÓLEO EM MOLÉCULAS MENORES – SELETIVIDADE A PRODUTOS DE FUNDO .....	100
FIGURA 33 – TESTES DE CONVERSÃO DE GASÓLEO EM MOLÉCULAS MENORES – SELETIVIDADE A LCO .....	101
FIGURA 34 – TESTES DE CONVERSÃO DE GASÓLEO EM MOLÉCULAS MENORES – SELETIVIDADE A GASOLINA .....	101
FIGURA 35 – TESTES DE CONVERSÃO DE GASÓLEO EM MOLÉCULAS MENORES – SELETIVIDADE A GLP .....	102
FIGURA 36 – TESTES DE CONVERSÃO DE GASÓLEO EM MOLÉCULAS MENORES – SELETIVIDADE A PROPILENO .....	102
FIGURA 37 – TESTES DE CONVERSÃO DE GASÓLEO EM MOLÉCULAS MENORES – SELETIVIDADE A ETILENO .....	103

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PRINCIPAIS FENÔMENOS DE TRANSPORTE ELETROCINÉTICO.....	33
TABELA 2 – PROPRIEDADES DO LEITO DE ADSORÇÃO .....	69
TABELA 3 – RESUMO DAS CONDIÇÕES UTILIZADAS NA REMEDIAÇÃO .....	73
TABELA 4 – CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DOS CATALISADORES .....	81
TABELA 5 – RESULTADOS DA ANÁLISE DO TEOR DE METAIS.....	85
TABELA 6 – CONSUMO ENERGÉTICO PARA O PROCESSO DE REMEDIAÇÃO.....	89
TABELA 7 – PARÂMETROS DE LANGMUIR E FREUNDLICH OBTIDOS PELOS VALORES DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	92
TABELA 8 – TEMPOS ESTEQUIOMÉTRICOS E CAPACIDADES DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	95
TABELA 9 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO <sub>2</sub> PARA ALGUNS SÓLIDOS REPORTADOS NA LITERATURA E PARA ESTE TRABALHO .....	97

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API – American Petroleum Institute

CG – Cromatografia Gasosa

DMP – Diâmetro Médio Ponderado

DTA – Análise Térmica Diferencial

EDS – Espectroscopia de Dispersão de Elétrons

EPA – Agência Norte Americana de Proteção ao Meio Ambiente

FCC – Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado

FRX – Fluorescência de Raios-X

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

GOP – Gasóleo Pesado

IPCC – *International Panel on Climate Change*

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MFC – *Mass Flow Control*

PSA – *Pressure Swing Adsorption*

SAC – Seqüestro e Armazenamento de Carbono

ZTM – Zona de Transferência de Massa

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\varepsilon$  – porosidade do leito

$\rho_{\text{ads}}$  – densidade do sólido adsorvente

$\Delta G$  – variação de Energia Livre de Gibbs

$\Delta H$  – variação de entalpia

$\Delta S$  – variação de Entropia

$1/n$  – indicativo da energia ou intensidade de reação da isoterma de Freundlich

%Em = erro percentual médio absoluto

$C$  – concentração

$C_o$  – concentração inicial

CE – custo energético

$C_m$  – maior concentração inicial do adsorvato em solução

$D_i$  – abertura da malha

DA – densidade aparente

$E$  – consumo de energia específico

$H^+$  – íon hidrogênio

$I$  – corrente

$K_{\text{eq}}$  – constante de equilíbrio de adsorção.

$L$  – altura do leito

$m$  – massa total de catalisador

$m_i$  – massa retida em cada peneira

$M_{\text{ads}}$  – massa de adsorvente

$n$  – medida de heterogeneidade da superfície do sólido da isoterma de Toth

$OH^-$  – íon hidroxila

$P$  – pressão, potência

$P_o$  – pressão inicial

$Q$  – vazão volumétrica

$q_e, q_{\text{eq}}$  – concentração de adsorvato na fase sólida em equilíbrio com a fase fluida

$q_m$  – capacidade máxima de cobertura da monocamada

$Q_0$  – vazão volumétrica inicial  
 $R_L$  – fator de separação da isoterma de Langmuir  
 $S$  – desvio padrão  
 $SO_x$  – óxidos de enxofre  
 $SQE$  – soma do quadrado dos erros  
 $T$  – temperatura  
 $t$  – tempo  
 $t_{ads}$  – tempo de adsorção  
 $t_m$  – tarifa média de fornecimento de energia  
 $t_{pass}$  – tempo de passagem pela coluna  
 $t_{st}$  – tempo estequiométrico  
 $U_{95}$  – incerteza expandida  
 $U_a$  – incerteza do tipo A  
 $U_C$  – incerteza combinada  
 $U_{pad}$  – incerteza do padrão  
 $U_{pad}$  – incerteza em função da resolução do equipamento  
 $v$  – Velocidade de passagem do fluido, voltagem  
 $V$  – volume do leito  
 $V_a$  – volume de água absorvida pelo catalisador  
 $V_{ads}$  – volume adsorvido  
 $V_p$  – volume de catalisador com água  
 $V_t$  – volume de água na proveta  
 $\overline{x}$  – média das medidas



## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
1.1	APRESENTAÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	17
1.2	ESTRUTURAÇÃO DA TESE .....	18
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
2.1	CRAQUEAMENTO CATALÍTICO .....	19
2.2	CATALISADORES E ZEÓLITAS .....	21
2.2.1	Desativação de Catalisadores .....	25
2.2.2	Destinação de Catalisadores Desativados.....	27
2.3	REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA .....	28
2.3.1	Reações Eletroquímicas .....	29
2.3.1.1	<i>Fatores que afetam a reação eletroquímica.....</i>	<i>31</i>
2.3.1.2	<i>Fenômenos de transporte eletrocinético.....</i>	<i>33</i>
2.3.2	Remediação Eletrocinética em Catalisadores Desativados de FCC.....	35
2.4	ADSORÇÃO .....	36
2.4.1	Tipos de Adsorção .....	39
2.4.2	Dinâmica do Processo de Adsorção .....	41
2.4.3	Isotermas de Equilíbrio de Adsorção .....	43
2.4.4	Adsorção em Leito Fixo .....	48
2.5	DIÓXIDO DE CARBONO.....	52
2.6	OBJETIVOS.....	57
2.6.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	58
<b>3.</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>59</b>
3.1	CATALISADOR DESATIVADO.....	59
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR .....	59
3.2.1	Análises Físicas .....	59
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	60
3.2.3	Análise BET .....	60

3.2.4	Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial .....	61
3.3	REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA .....	62
3.3.1	Análise de Metais .....	64
3.3.2	Microtomografia de Raios-X .....	64
3.3.3	Consumo energético .....	65
3.4	ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO .....	66
3.4.1	Análises Termogravimétricas com Dióxido de Carbono .....	66
3.4.2	Adsorção de Dióxido de Carbono em Coluna de Leito Fixo .....	66
3.4.3	Isotermas de Equilíbrio de Adsorção .....	69
3.5	ATIVIDADE CATALÍTICA .....	69
3.6	CÁLCULO DE INCERTEZAS .....	70
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>73</b>
4.1	REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA .....	73
4.1.1	Análises Físicas .....	74
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	75
4.1.3	Análise BET .....	76
4.1.4	Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial .....	83
4.1.5	Análise de Metais .....	85
4.1.6	Microtomografia de Raios-X .....	87
4.1.7	Consumo Energético .....	88
4.2	ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO .....	89
4.2.1	Análises Termogravimétricas Preliminares com Dióxido de Carbono .....	89
4.2.2	Isotermas de Equilíbrio de Adsorção .....	91
4.2.3	Adsorção de Dióxido de Carbono em Coluna de Leito Fixo – Curvas de Ruptura .....	93
4.3	ATIVIDADE CATALÍTICA .....	98
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>105</b>
<b>6.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>108</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>109</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>118</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 APRESENTAÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os resíduos industriais têm se tornado, durante as últimas décadas, uma preocupação constante, principalmente nas indústrias conscientes dos impactos ambientais associados aos seus produtos e processos, impulsionando a busca por alternativas de tratamento e minimização de resíduos. Atualmente, um dos maiores desafios da indústria é coexistir pacificamente com o meio ambiente em tempos de escassez de recursos e de economia globalizada.

A indústria do petróleo é um setor que tem registrado grandes avanços tecnológicos, envolvendo uma série de atividades complexas que abrangem a passagem do produto por diversas unidades de separação, conversão e tratamento. Entre estes tratamentos estão os processos de craqueamento térmico e catalítico, que se destinam a transformar frações pesadas de petróleo em produtos mais leves através da quebra de moléculas.

Os catalisadores usados nestes processos aceleram as reações químicas, promovendo a quebra e o rearranjo das moléculas de hidrocarboneto, de modo a gerar novas frações de produto. Após alguns ciclos de uso e regeneração, os metais presentes na corrente de hidrocarboneto, principalmente níquel e vanádio, se acumulam na superfície do catalisador e causam sua desativação irreversível por formação de coque.

A cada dia, são utilizadas aproximadamente 1400 toneladas de catalisadores de craqueamento fluidizado de petróleo em 350 unidades de FCC no mundo inteiro, para o tratamento de óleo cada vez mais pesado, gerando grande quantidade de resíduo sólido contaminado com metais pesados e coque. No Brasil esta quantidade chega a 120 toneladas/mês por refinaria (COSTA, 2009), considerando as 16 refinarias existentes no país (PETROBRAS, 2005).

Este material é classificado como Classe I (resíduos perigosos), justificando, portanto, a pesquisa em novas tecnologias que possibilitem a diminuição da quantidade

de resíduos produzidos, de modo a evitar que se transformem em fonte de contaminação ambiental e humana.

Neste sentido, o catalisador desativado tem sido incorporado ao concreto em substituição ao cimento e também empregado como material pozolânico em argamassas. Alternativas para a diminuição do resíduo seriam o envio do material para aterros classificados, para co-processamento em indústrias cimenteiras e para tratamento de remediação eletrocinética.

Neste estudo de doutorado aplicou-se a remediação eletrocinética para a regeneração do catalisador por se tratar de uma técnica que proporciona a utilização do material em aplicações posteriores. Assim, pretende-se verificar a capacidade adsorptiva do catalisador em relação ao dióxido de carbono, e também a capacidade catalítica após sua remediação, na intenção de aumentar seu ciclo de vida e diminuir seu impacto sobre o meio ambiente.

## 1.2 ESTRUTURAÇÃO DA TESE

A presente tese possui 6 capítulos assim estruturados:

No Capítulo 1 são apresentados o tema e as justificativas da pesquisa.

No Capítulo 2 encontra-se a revisão da literatura sobre o craqueamento catalítico e os catalisadores e zeólitas, incluindo os motivos da desativação dos catalisadores e sua destinação. A seguir são descritos conceitos de remediação eletrocinética, adsorção e dióxido de carbono. Em fechamento ao estado da arte são expostos os desafios a serem vencidos no assunto na opinião do autor, os objetivos gerais desta tese e os objetivos específicos que direcionam o trabalho.

No Capítulo 3 é apresentada a metodologia empregada.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões.

No Capítulo 6 são apresentadas as sugestões para trabalhos futuros.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados alguns conceitos gerais dos catalisadores, sua utilização e destinação, além da técnica de remediação eletrocinética e do processo de adsorção e finalizando sobre o dióxido de carbono.

### 2.1 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

O petróleo tem origem da decomposição da matéria orgânica resultante de restos de animais e plantas juntamente com rochas sedimentares, que após longo tempo sofrendo ações bacterianas e químicas, ativadas pelo aumento de pressão e temperatura, acabam por se transformar em hidrocarbonetos (CARDOSO, 2005).

O refino do petróleo consiste em uma sequência de beneficiamentos pelos quais passa o material bruto para a obtenção de derivados com alto interesse comercial. Esses beneficiamentos englobam etapas físicas e químicas de separação, que originam as frações de destilação, posteriormente processadas através de uma série de etapas de separação e conversão. Refinar petróleo é, portanto, separar as frações desejadas, processá-las e lhes dar acabamento, de modo a se obterem produtos vendáveis (NEIVA, 1983).

Segundo Mariano (2001), o principal objetivo dos processos de refino é a obtenção da maior quantidade possível de derivados de alto valor comercial, ao menor custo operacional, com máxima qualidade, minimizando-se a geração dos produtos de pequenos valores de mercado.

As características do petróleo têm significativa influência sobre a escolha das técnicas que serão adotadas para o seu refino e, de um modo geral, são elas que determinam quais produtos poderão ser obtidos de maneira mais satisfatória.

Além de realizar a separação dos vários componentes do petróleo por destilação, a indústria do petróleo tem como objetivo reformar o produto destilado de forma a produzir uma série de outros produtos: hidrocarbonetos C1-C4, gasolina, nafta, querosene e gásóleo leve (BOND, 1987).

O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um dos principais processos das indústrias de refino, convertendo frações de petróleo de baixo valor, como o gasóleo pesado (GOP), em produtos de alto valor e demanda no mercado, como diesel e gás liquefeito de petróleo (GLP) (BISWAS, 1990).

O craqueamento catalítico usa calor, pressão e um catalisador ácido para efetuar a quebra de grandes moléculas de hidrocarbonetos em moléculas menores e mais leves (COSTA, 2009). Ele substituiu amplamente o craqueamento térmico, produzindo mais gasolina de alta octanagem e menor quantidade de óleos combustíveis pesados e de gases leves, em condições operacionais consideravelmente mais brandas.

O rendimento de produtos em função das cargas que são utilizadas pode variar tanto pela composição de hidrocarbonetos de cada uma delas quanto pelo seu grau de contaminação por metais e outros elementos indesejáveis. O processamento de cargas pesadas, além de esbarrar na menor craqueabilidade intrínseca pelos tipos de hidrocarbonetos nelas presentes, normalmente também leva ao aumento de contaminantes, tais como vanádio, níquel e sódio, que prejudicam o craqueamento catalítico (PINTO *et al*, 2010).

Vários tipos de reatores de craqueamento catalítico estão em uso no mundo atualmente; mais comumente reatores de leito móvel e leito fluidizado. Nos processos de leito fluidizado, o petróleo e seu vapor, pré-aquecidos a uma temperatura de cerca de 260 - 430 °C, entram em contato com o catalisador a 700 °C dentro do próprio reator ou na linha de alimentação. Esta linha de alimentação, chamada de *riser*, é a zona na qual a maioria das reações ocorre, já que o tempo de contato catalisador/óleo é inferior a um segundo nos sistemas mais modernos.

O catalisador é composto por microesferas de tamanho médio de 60 µm, e quando misturado ao vapor apresenta várias propriedades de um fluido. O catalisador fluidizado e os vapores de hidrocarbonetos que já reagiram são separados, e qualquer resíduo de óleo que permaneça sobre o catalisador é removido através de retificação com vapor d'água. Os vapores craqueados alimentam então uma torre de fracionamento, onde as várias frações obtidas são separadas e coletadas. Já o

catalisador segue para um vaso separador, onde será regenerado em um processo de queima com ar, que promove a remoção dos depósitos de coque.

A queima dos depósitos de coque gera uma grande quantidade de energia, que serve como fonte de calor para a carga, e supre não apenas a energia necessária às reações de craqueamento, como também o calor necessário para o aquecimento e a vaporização da mesma. A etapa de regeneração pode ter um ou dois estágios, dependendo da natureza do processo utilizado (MARIANO, 2001).

As condições severas de reação e, sobretudo de regeneração, provocam um envelhecimento rápido dos catalisadores, sendo necessário introduzir regularmente catalisador novo no reator. Assim, as reações de craqueamento são catalisadas por uma mistura de partículas de catalisador quase sem uso (com baixo teor de contaminantes e alta atividade) e partículas de catalisador mais usadas (alto teor de contaminantes e baixa atividade) que provêm do regenerador (COSTA, 2009). O catalisador descartado é denominado catalisador de equilíbrio, desativado, exaurido ou termodinamicamente estável.

A quantidade de catalisador novo necessária para que se mantenha a atividade corresponde a cerca de 1400 toneladas por dia para 350 unidades de FCC em todo o mundo, o que torna o processo de FCC o mercado mais importante para a indústria de produção de catalisadores (COSTA, 2009).

## 2.2 CATALISADORES E ZEÓLITAS

A maioria dos catalisadores utilizados no processo de FCC é composta de um aluminossilicato cristalino (uma zeólita), uma alumina, uma argila (usualmente caulim) e um ligante (geralmente um sol de sílica), apresentando-se sob a forma de microesferas com um tamanho médio de partícula da ordem dos 60  $\mu\text{m}$  (COSTA, 2009).

A indústria do petróleo depende basicamente de catalisadores contendo zeólitas. O uso pioneiro de zeólitas no craqueamento de petróleo continua sendo a mais importante aplicação prática desses materiais. Outros processos industriais catalisados

por zeólitas são o hidrocrackeamento, isomerização de xileno, alquilação de benzeno e a produção de gasolina a partir de metanol.

O catalisador é uma substância que acelera a velocidade de uma dada transformação química e é ciclicamente regenerada no processo catalítico. Isto implica que o catalisador se mantém inalterável. Todavia, é um fato bem conhecido que o catalisador perde atividade com o correr do tempo.

As zeólitas são catalisadores eficientes porque promovem a aproximação forçada entre as moléculas reagentes, sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades, provoca o abaixamento da energia de ativação necessária ao fenômeno da catálise (BOND, 1987). Além disso, a acidez da zeólita encontra-se no seu interior, portanto pode ser manuseada muito mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico, um líquido altamente corrosivo. Ainda, alguns tipos possuem acidez cerca de 10 milhões de vezes mais forte do que o ácido sulfúrico concentrado (COSTA, 2009).

A partir do início da aplicação em processos de craqueamento de petróleo, em 1962, as zeólitas chegaram à posição de catalisadores mais importantes e promissores na indústria química. O mecanismo desse catalisador funcionaria como uma “pinça” molecular, imobilizando cada molécula de substrato na posição apropriada para romper somente a ligação química necessária a fim de formar o produto esperado com altíssima atividade e seletividade absoluta (SHELDON, 1997).

A estrutura das zeólitas é constituída por átomos de Si e Al ligados entre si por ligações de oxigênio, sendo comumente chamados de aluminossilicatos. Cada átomo de Si e Al está contido num tetraedro, com quatro átomos de oxigênio nos vértices. Sua fórmula química é do tipo  $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot m \cdot H_2O$ , onde n é valência do cátion M, m é o número de moléculas de água por célula unitária, x e y são o número total de tetraedros de  $AlO_4$  e  $SiO_4$  por célula unitária, respectivamente. Considerando a carga trivalente do alumínio em especial, são os tetraedros  $AlO_4$  que induzem as cargas negativas na estrutura das zeólitas (AFONSO, 2003; GUINET, 2004; RIBEIRO, 2009), que são compensadas pela presença de cátions como  $Na^+$ ,  $H^+$  e etc.



As formas como os tetraedros se ligam entre si originam uma multiplicidade de arranjos. A zeólita Y apresenta uma estrutura tridimensional do tipo faujasita, na qual é possível identificar duas unidades estruturais básicas, a cavidade sodalita e os duplos prismas hexagonais. A combinação destas estruturas resulta na formação da célula unitária que, por repetição, gera a rede cristalina da zeólita Y (GUINET, 2004).

A Figura 1 apresenta a estrutura porosa estrutura faujasita, com destaque para a supercavidade central formada pelas unidades estruturais básicas. A cor verde representa os átomos de silício, a cor cinza representa os átomos de alumínio e a cor vermelha representa os átomos de oxigênio.

A cavidade sodalita e a supercavidade apresentam um diâmetro interno de, respectivamente, 7,4 Å e 13 Å (GUINET, 2004; BORGES, 2011).

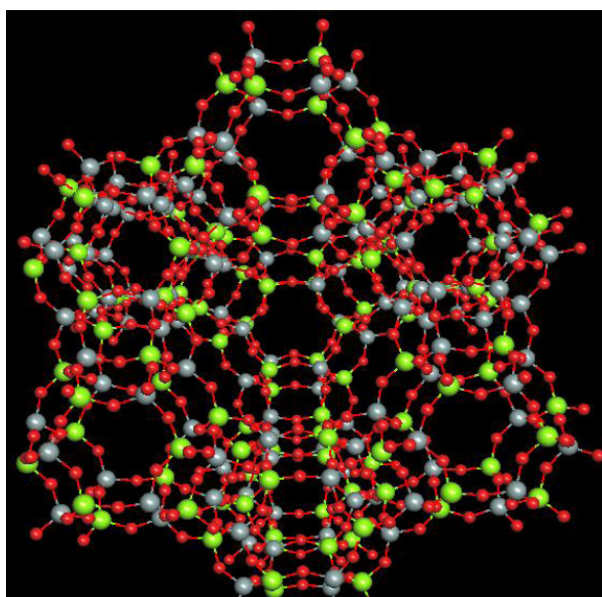


FIGURA 1 – ESTRUTURA POROSA DA ZEÓLITA Y

(a cor verde representa os átomos de silício, a cor cinza representa os átomos de alumínio e a cor vermelha representa os átomos de oxigênio)

FONTE: BORGES (2011)

Segundo Trigueiro *et al* (2002), está bem estabelecido que a presença de cátions de terras raras em zeólitas Y é responsável por melhorar sua acidez, atividade catalítica e estabilidade térmica. A estabilidade térmica do catalisador é bastante importante uma vez que o catalisador é usualmente exposto a altas temperaturas de processo, principalmente na etapa de regeneração. A estabilidade da zeólita depende também da razão Si/Al e de como é formada sua estrutura (XU *et al.*, 2006).

A eficiência das zeólitas no processo de catálise se deve também a algumas características peculiares desses materiais, tais como (XU *et al*, 2006):

- a) Alta área superficial e capacidade de adsorção;
- b) Propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- c) Uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- d) Tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria;
- e) Complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição.

Ainda, segundo Moreno e Rajagopal (2009) a atividade catalítica das zeólitas Y está associado à quantidade e força de sítios ácidos de Bronsted e Lewis. Para a incorporação e/ou a adequação das espécies ácidas de Lewis ou de Bronsted, existe uma série de estratégias de síntese que podem ser desenvolvidas, como impregnação, deposição e precipitação de metais, calcinação, redução, entre outras. Assim, a acidez de um catalisador depende da razão Si:Al na estrutura do silicato e da presença de metais ou óxidos metálicos ácidos.

A produção mundial de zeólita sintética é estimada em 1,5 milhões t/ano, sendo que parte se destina à manufatura de detergentes, e cerca de 1/3 aos processos catalíticos. A produção brasileira (Fábrica Carioca de Catalisadores), da ordem de 25 mil t/ano, é destinada ao craqueamento catalítico de petróleo (CREPLIVE, 2008).

### 2.2.1 Desativação de Catalisadores

Conforme dito anteriormente, o processo FCC produz coque que se deposita sobre a superfície do catalisador, assim como metais presentes no petróleo, principalmente níquel e vanádio, diminuindo suas propriedades catalíticas. Segundo Pinto *et al.* (2010), a presença de sílica e de alumina também pode afetar o comportamento do metal no catalisador, favorecendo a formação do coque. Deste modo, a interação alumina-metal é um ponto importante para se compreender a desativação de catalisadores de FCC na presença de metais.

Ainda segundo Pinto *et al.* (2010), o níquel interage preferencialmente com elementos chamados de terras raras, ao contrário do vanádio. Consequentemente, parte do vanádio se torna livre ou interage diretamente com a zeólita.

A desativação do catalisador pode ser causada pela diminuição do número de sítios ativos, pela diminuição da qualidade dos sítios ativos e pela degradação na acessibilidade ao espaço do poro (MOULIJN, 2001).

Ainda a respeito desta desativação, Afonso (1990) e Moulijn (2001) citam quatro mecanismos básicos para sua ocorrência:

- a) envenenamento (*poisoning*): é definido como uma quimissorção forte de reagentes, produtos ou impurezas sobre os sítios cataliticamente ativos. O veneno bloqueia os sítios ativos, induz mudanças na superfície ou ainda acarreta a formação de compostos quimicamente definidos. Segundo O'Connor (1994 *apud* Forzatti, 1999), catalisadores baseados em óxidos metálicos são geralmente mais resistentes à desativação por envenenamento que catalisadores metálicos. Ainda, catalisadores ácidos são envenenados por metais alcalinos ou componentes básicos.
- b) deposição de coque (*fouling*): é definido como sendo a deposição física de espécies da fase fluida para a superfície do catalisador (tanto suporte como fase ativa), acarretando com isso o bloqueio de poros e de sítios ativos. A continuidade deste processo (*heavy fouling*) pode levar à desintegração da

partícula e entupimento do reator. O tipo de catalisador e a natureza da reação catalítica envolvida influenciam a natureza do coque depositado: o coque de um catalisador de reforma é mais refratário que o de um catalisador de hidrogenação ou de hidrotratamento. No entanto, o coque pode também servir como moderador de envenenamento. O envenenamento de catalisadores de hidrotratamento por sais de Ni e V pode ser minimizado se o coque é depositado antes dos metais. O filme de coque protege o catalisador e, durante eventual regeneração, o metal é fisicamente removido;

- c) sinterização do suporte/fase ativa (*sintering - thermal degradation*): a desativação dos catalisadores induzida pelo calor é o resultado da perda da área catalítica devido ao crescimento de cristais da fase ativa, bem como da queda da área do suporte devido ao colapso do mesmo (por exemplo, a transformação da alumina a partir de 800 °C). Tais fenômenos são chamados de sinterização. Os processos de sinterização normalmente ocorrem a altas temperaturas, acima de 500 °C, e são geralmente aceleradas em presença de vapor d'água. O tempo de exposição e a composição da atmosfera a qual se submete o catalisador (oxidante/redutora) também têm a sua importância;
- d) volatilização de componentes do catalisador (*leaching by vapor transport*): a volatilização direta de metais do catalisador não tem geralmente importância no processo catalítico (exceto no caso da combustão catalítica) posto que a temperatura de volatilização da maioria dos metais ultrapassa 1000 °C. Mais importante é a perda de componentes da fase ativa através da formação de compostos voláteis, tais como carbonilas, óxidos, sulfetos e haletos em meios contendo CO, NO, H<sub>2</sub>S, HCl, etc.

A regeneração do catalisador faz-se por combustão do coque em ar a temperatura elevada (680 - 750 °C), formando-se H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>. No entanto, como este processo não é completo, existe sempre uma pequena percentagem de coque no catalisador regenerado, tornando sua atividade ligeiramente inferior à do catalisador novo (COSTA, 2009).

### 2.2.2 Destinação de Catalisadores Desativados

As zeólitas desativadas inicialmente foram consideradas como resíduo não perigoso pela EPA (Agência Norte Americana de Proteção ao Meio Ambiente). Entretanto, em 1996, a própria agência foi obrigada a reavaliar seus conceitos a respeito desses materiais catalíticos. Após serem usados, nas unidades petroquímicas em especial, tais catalisadores tornam-se poluentes em potencial (um dos piores contaminantes oriundos de refinaria de petróleo) devido a três fatores básicos (AFONSO *et al.*, 2003):

- a) o teor de metais pesados;
- b) a presença de compostos altamente cancerígenos presentes nos depósitos carbonáceos (coque), que se alojam sobre sua superfície;
- c) as características ácido-base desses materiais, muito superior a dos solos.

Em 1998, a EPA publicou uma listagem final de considerações sobre resíduos perigosos, em especial aqueles gerados nas refinarias de petróleo, sendo revisada em 2002. Nesta norma, a EPA caracterizou definitivamente os catalisadores usados das unidades de hidrotratamento, hidrorrefino, hidroprocessamento e hidrocrackeamento como resíduos perigosos (classe I), dentre os quais figuram as zeólitas, que em termos de catalisadores desativados alcançam em média 120 t/mês nas refinarias brasileiras (MARIANO, 2001).

O tratamento prescrito antes do descarte é uma oxidação a alta temperatura, que visa eliminar o coque, insolubilizar os componentes inorgânicos (eliminando a acidez do sólido), mas é altamente consumidora de energia. Dada a produção mundial e a periculosidade intrínseca das zeólitas desativadas, o aproveitamento desse material usado, dentro de uma perspectiva de desenvolvimento de tecnologias limpas, torna-se muito importante. Dados de 1995 indicam um descarte anual, em termos mundiais, de quase 500.000 toneladas de zeólitas de craqueamento de petróleo (AFONSO *et al.*, 2003).

Nan *et al.* (2000) pesquisaram a incorporação de catalisadores desativados ao concreto em substituição ao cimento e obtiveram resultados satisfatórios, sendo que 15% de catalisador pode ser adicionado à argamassa sem comprometer a qualidade do concreto.

Chen *et al.* (2003) analisaram o desempenho de catalisadores desativados empregados como material pozolânico nas argamassas verificando que as argamassas compostas deste material podem apresentar resistência à compressão superior à das argamassas convencionais entre 10% e 36%.

Atualmente os catalisadores exauridos são destinados a aterros classificados, co-processamento e incorporação a cerâmicas/concreto. A remediação eletrocinética surge neste caso como uma técnica nova que visa a recuperação de materiais para aplicações posteriores.

## 2.3 REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA

A remediação eletrocinética, também chamada de processamento eletrocinético do solo, eletromigração, descontaminação eletrocinética, ou eletrocorreção, pode ser usada para separar (extrair) metais e alguns tipos de resíduos orgânicos de solos saturados ou insaturados, lamas e sedimentos (Acar, 1995 *apud* EPA, 1997).

Em princípio, as técnicas eletrocinéticas são passíveis de aplicação em qualquer meio permeável, onde o contaminante a ser removido pode ser do tipo inorgânico, orgânico ou organometálico, estar adsorvido ou não sob superfícies sólidas, ou ser de espécies carregadas (iônicas) e não carregadas (polar e não polar) em solução (DENISOV, *et al.*, 1996).

Em resumo aplica-se ao solo uma corrente direta de baixa intensidade ou uma diferença de potencial elétrico na ordem de poucos volts por centímetro mediante a introdução de placas de eletrodos (Yalcyn *apud* BAPTISTA, 2005). Os contaminantes são então mobilizados na forma de espécies carregadas ou partículas. Algumas variações desta técnica envolvem a extração direta dos íons metálicos já na forma de metal sendo que outras envolvem a extração dos íons metálicos utilizando um processo

posterior de resinas de troca iônica. A remediação eletrocinética também pode ser usada para retardar ou prevenir a migração e/ou difusão de contaminantes, direcionando-os para pontos específicos e desviando-os de lençóis freáticos (PEDRALOZZI, 2004).

Um esquema representativo da técnica de remediação eletrocinética está apresentado a seguir, na Figura 2, onde as forças motrizes principais para a remoção dos contaminantes dos poros do solo durante o processo de extração eletrocinética são a eletroosmose e a eletromigração. Os cátions são movidos em direção ao cátodo por reações combinadas de eletroosmose e migração iônica (ALSHAWABKEH *et al.*, 1992).

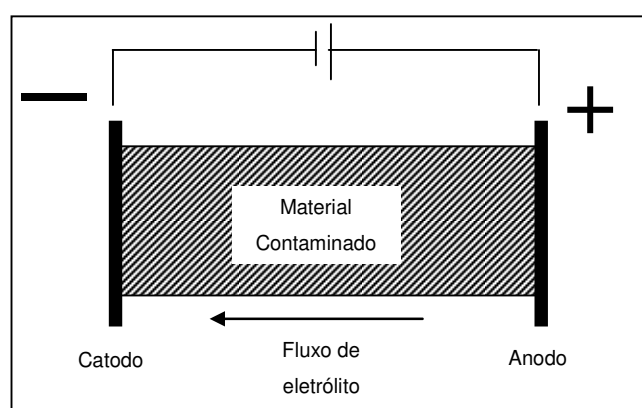


FIGURA 2 - CONCEITO DA EXTRAÇÃO ELETROKINÉTICA DE CONTAMINANTES

FONTE: O autor (2012)

### 2.3.1 Reações Eletroquímicas

Uma reação eletroquímica é um processo químico heterogêneo, onde há uma interface sólido/solução e envolve a transferência de cargas para/de um eletrodo, geralmente um metal ou semicondutor. Na Figura 3 é apresentada esquematicamente uma célula eletroquímica em que podem ser identificados os componentes mínimos

exigidos: dois eletrodos (ânodo e cátodo), contato iônico entre os eletrodos (por meio de um eletrólito) e um contato elétrico externo entre eles gerando um fluxo de elétrons.

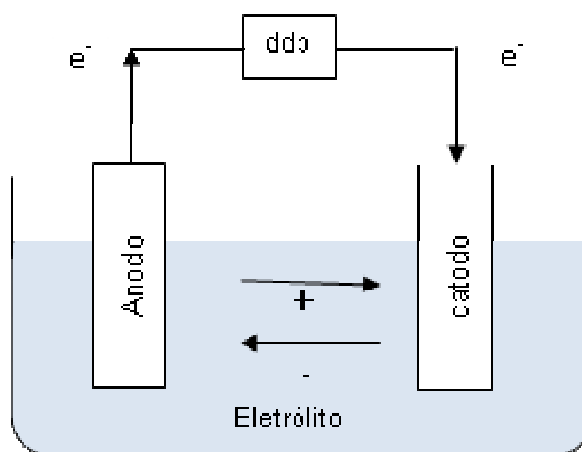


FIGURA 3 - CÉLULA ELETROQUÍMICA ESQUEMÁTICA COM OS PRINCIPAIS COMPONENTES

FONTE: O autor (2012)

Os eletrodos são usualmente bons condutores elétricos. Normalmente os eletrodos são metais sólidos, embora uma grande variedade de outros materiais também possa ser utilizada, incluindo cerâmicas e polímeros condutores. O eletrólito é usualmente um condutor iônico, como uma solução aquosa de um sal, ácido ou base.

O circuito elétrico em uma célula eletroquímica pode ser convenientemente dividido em duas partes. No circuito elétrico externo, a corrente flui em uma direção, do ânodo para o cátodo, como um fluxo de elétrons. Dentro da célula, a corrente flui eletronicamente dentro da estrutura dos eletrodos e ionicamente no eletrólito entre os eletrodos. No eletrólito, a corrente flui por migração de íons, ânions movendo-se em direção ao ânodo e cátions movendo-se em direção ao cátodo (SCHULTZ, 2003).

É importante visualizar que em uma célula eletroquímica existe um balanço de carga de tal modo que a quantidade de carga envolvida no processo de redução no cátodo tem que ser a mesma que a envolvida no processo de oxidação no ânodo (PLETCHER, 1990; PONTE, 1999).



### 2.3.1.1 Fatores que afetam a reação eletroquímica

As reações eletroquímicas em uma célula são influenciadas por variáveis do sistema e por interações complexas entre estas variáveis, conforme apresentadas na Figura 4:



FIGURA 4 - FATORES QUE INFLUENCIAM AS REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

FONTE: O autor (2012)

O material ideal de um eletrodo, para a maioria dos processos, deve ser totalmente estável no eletrólito e permitir que a reação desejada aconteça com maior eficiência de corrente a um baixo sobrepotencial.

As espécies eletroativas são aquelas que participam diretamente da reação. A concentração destas espécies determina o máximo possível da densidade de corrente, isto é, o valor da densidade de corrente limite (SCHULTZ, 2003). As propriedades do eletrólito são determinadas pela escolha do solvente, reagentes, pH, etc. A água é certamente o solvente mais escolhido para muitos processos eletroquímicos industriais. Como reagentes têm-se as espécies eletroativas e também uma espécie inerte chamada de eletrólito suporte, cuja função é produzir uma solução com alta condutividade, tendo as seguintes consequências (SCHULTZ, 2003):

- a) a solução entre os eletrodos fica com baixa resistência, o que evita altos valores de potenciais para uma dada corrente;

- b) os ânions e cátions inertes migram através do eletrólito e carregam a maior parte da corrente;
- c) a alta força iônica do eletrólito resulta em um coeficiente de atividade igual e constante, tanto para o reagente como para o produto;
- d) a estrutura da dupla camada elétrica é simplificada e isto influencia na cinética do eletrodo.

Quanto à pressão, a maioria dos processos ocorre sob pressão atmosférica e as temperaturas acima da ambiente são frequentemente utilizadas, pois beneficiam os efeitos cinéticos nos processos eletroquímicos onde o coeficiente de difusão e a taxa da reação química são, via de regra, aumentados. A redução da viscosidade e o aumento do coeficiente de difusão aumentam a taxa do transporte de massa.

Entretanto, a passagem de corrente através da célula leva a um aumento de temperatura, podendo ser necessário manter a célula na temperatura ambiente (EL-SHAKRE, 1994).

A aplicação da corrente elétrica direta ou de potencial entre os eletrodos imersos na água induz a reações de eletrólise na vizinhança dos eletrodos. No ânodo, a oxidação da água gera uma frente ácida ( $H^+$ ) contribuindo para ionização de algumas espécies na solução (facilitando a remoção) enquanto no cátodo ocorre uma redução, produzindo uma frente básica ( $OH^-$ ) a qual faz com que algumas espécies precipitem (dificultando sua remoção).

Baptista (2005) realizou estudo da remoção de metais pesados de catalisadores desativados e concluiu que o aumento da alcalinidade na região próxima ao cátodo favorece a precipitação dos íons metálicos e o aumento da acidez no ânodo causa uma frente de acidez que migra em direção ao cátodo. Este mecanismo favorece reações paralelas de dessorção dos metais contaminantes no catalisador, liberando os íons metálicos a serem removidos por migração.

As reações de eletrólise predominantes nos eletrodos dependem da disponibilidade das espécies químicas, dos potenciais eletroquímicos, bem como do sobrepotencial destas reações. Em estágios mais avançados, uma frente ácida avança

para o cátodo através da migração de  $H^+$ . Dentro das primeiras 100 horas do processo, reações de eletrólise reduzem o pH no ânodo para abaixo de 2 e aumenta no cátodo para acima de 12, dependendo da corrente total aplicada (Acar, 1990/1993 *apud* PEDRALOZZI, 2004).

### 2.3.1.2 Fenômenos de transporte eletrocinético

Os principais fenômenos de transporte eletrocinético são a eletroforese e eletromigração, a eletroosmose, a eletrólise, a adsorção-dessorção, a advecção, a convecção e a difusão, mostrados na Tabela 1:

TABELA 1 - PRINCIPAIS FENÔMENOS DE TRANSPORTE ELETROKINÉTICO

Mecanismo	Característica	Observação
<i>Eletroforese</i>	Movimento da fase sólida (partículas em suspensão) ou líquida descontínua contida em uma fase líquida ou gasosa contínua sob a ação de um campo elétrico externo.	Quando um campo contínuo é aplicado ao sistema, as partículas carregadas são atraídas eletrostaticamente por um dos eletrodos e repelidas pelo outro
<i>Eletromigração</i>	Se as espécies carregadas são íons, a eletroforese é denominada eletromigração ou migração iônica.	Esta migração é regida pela Lei de Coulomb: "As partículas ou íons de carga positiva migram para o pólo negativo (cátodo) e moléculas ou íons de carga negativa vão para o pólo positivo (ânodo)"
<i>Eletroosmose</i>	Movimento da fase líquida devido a uma diferença de potencial elétrico externo aplicado a uma fase sólida contínua que contém a fase líquida	Para neutralizar as cargas elétricas de superfície da fase sólida (imóvel) existe um excesso de carga de sinal oposto na fase líquida (móvel), próxima à interface. O campo elétrico aplicado age sobre estas cargas (geralmente íons) presentes na fase móvel, que arrastam líquido ao migrar em resposta ao campo

Mecanismo	Característica	Observação
<i>Eletrólise</i>	Fenômeno em que os cátions migram em direção ao eletrodo negativo (cátodo) e ânions migram em direção ao eletrodo positivo (ânodo). Além disso, ocorre transporte difusivo de íons devido aos gradientes de concentração gerados pelas reações de eletrólise e pelas reações entre os íons $H^+$ e $OH^-$ e as várias espécies presente no sistema.	A existência de reações secundárias pode ocasionar o aumento ou diminuição na taxa de migração iônica e/ou eletrosmose pela variação do potencial aplicado.
<i>Adsorção-Dessorção</i>	Responsável pelo retardamento da frente de contaminação que ocorre durante a migração de poluentes.	Como a habilidade do solo de reter substâncias é limitada, ao atingir sua capacidade máxima de retenção tem-se também a máxima quantidade da substância dissolvida na água percolante.
<i>Advecção</i>	Mecanismo de transporte ocasionado pelo fluxo de água, que provoca o movimento dos contaminantes presentes na mesma na direção das linhas de fluxo com uma velocidade que, em princípio, é igual à velocidade média linear da água e sem alterar sua concentração na solução.	A advecção eletrosmótica é capaz de transportar substâncias não-iônicas e não-polares tão bem como espécies iônicas através de meios porosos em direção ao cátodo.
<i>Convecção</i>	Fenômeno de movimento do fluido que pode ser natural (de forças de empuxo) ou forçada (forças externas)	Ocorre quando a massa é transportada entre o contorno de uma superfície e um fluido que se move ou entre dois fluidos que se movem quando são relativamente imiscíveis
<i>Difusão</i>	Devido ao gradiente de concentração existente em um fluido, ocorre o transporte de contaminantes por difusão molecular ou simplesmente difusão	Ocorre independente da velocidade do fluido, mas é acentuado pela turbulência resultante dos mecanismos de mistura mecânica

Fonte: BAPTISTA (2005), MORENO (2000), COELHO (1987)

A velocidade com que uma partícula se movimenta no campo elétrico depende de vários fatores, mas o de maior importância é a sua propriedade em adquirir carga elétrica. Dessa maneira, quanto maior for a densidade de carga elétrica livre de uma partícula, maior será a sua velocidade quando submetida à ação de um campo elétrico; as mais lentas serão aquelas de menor densidade de carga elétrica livre (BAPTISTA, 2005).

### 2.3.2 Remediação Eletrocinética em Catalisadores Desativados de FCC

A remediação eletrocinética tem sido objeto de estudo do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) da UFPR desde 2004, inicialmente em solos contaminados e posteriormente em catalisadores desativados de FCC.

O primeiro estudo foi realizado na remediação eletrocinética de resíduos industriais contaminados com chumbo (PEDRAZZOLI, 2004), tendo sido avaliados os perfis de pH, potencial elétrico, concentração e suas variações com o tempo ao longo de um reator eletrocinético em sistema submetido a condição de campo elétrico constante. Os perfis de pH obtidos indicaram alcalinização na região catódica e acidificação na região anódica. Como consequência, ocorreu um processo de precipitação dos íons metálicos que migraram para esta região catódica, favorecendo a remoção dos íons metálicos por bombeamento.

Em seguida foi avaliada a remediação eletrocinética de solos de *landfarming* de refinaria contaminados com chumbo e níquel (GUARACHO, 2005). O solo foi simulado utilizando areia contaminada com nitrato de chumbo e sulfato de níquel e introduzido no interior do reator com concentrações previamente estabelecidas. Os parâmetros concentração dos íons, potencial aplicado e tempo foram variados buscando uma função resposta para eficiência de remoção dos íons chumbo e níquel.

A influência da caulinita na remediação eletrocinética em solo contaminado com chumbo também foi objeto de estudo (IRYODA, 2008). Foram utilizadas diferentes concentrações de caulim para verificar esta influência, verificando-se um efeito de redução em até 90% da taxa de transporte de íons por migração com o aumento da

quantidade de caulinita empregada. Observou-se ainda que o aumento do campo elétrico aplicado resultou em um aumento efetivo na taxa de transporte de íons no processo.

Concomitantemente aos estudos no solo, em 2005 iniciaram-se as pesquisas de avaliação do potencial de recuperação de metais de catalisadores desativados de FCC através da técnica de remediação eletrocinética visando a reutilização do material após a remoção dos metais níquel e vanádio (BAPTISTA, 2005). Como eletrólito suporte foram empregados água deionizada (como branco) e diferentes concentrações de solução de ácido sulfúrico, com e sem aplicação de campo elétrico. Chumbo foi utilizado como anodo e aço inox como catodo. Foi observado que a maior remoção de metais ocorreu para a concentração de eletrólito ácido sulfúrico 1 mol/L.

Finalmente no estudo de Creplive (2008) foram aplicados campo elétrico e lavagem do catalisador com eletrólito (solução de ácido sulfúrico 1mol/L) separadamente e concomitantemente. Constatou-se que a melhor forma de tratamento seria aquela em que o catalisador ficou imerso previamente no eletrólito (24horas) com posterior aplicação de campo e passagem de eletrólito por 48 horas.

Deste modo, o desenvolvimento destes estudos proporcionou a implementação do teste de bancada e flexibilidade para executar experimentos de remediação eletrocinética em materiais diferentes, como catalisadores, e não apenas em solos contaminados.

## 2.4 ADSORÇÃO

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certa espécie de carvão retinha em seus poros grandes quantidades de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido ao aquecimento (CAVALCANTE, 1998).

Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas, do conhecimento na área e do acentuado desenvolvimento registrado na indústria petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da engenharia química.

Atualmente, a adsorção é aplicada em diversos processos, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos.

Exemplos mais comuns destes processos são os chamados processos de purificação, onde se utiliza geralmente uma coluna de leito fixo com adsorvente para remover umidade de uma corrente gasosa, ou ainda remover impurezas de uma corrente líquida, como, por exemplo, de um efluente industrial (CAVALCANTE, 1998).

A separação de misturas em duas ou mais correntes, enriquecidas com espécies as quais se deseja recuperar, é uma aplicação mais recente dos processos adsorptivos e que vem se desenvolvendo muito nos últimos anos devido à capacidade destes processos realizarem separações importantes em situações onde a destilação convencional se revela ineficiente ou onerosa.

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. A adsorção ocorre como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo determinado (BANSAL, 2005). Adsorção é diferente de absorção, que é o processo em que o material é transferido de uma fase para outra fase, interpenetrando nesta segunda fase. O termo sorção é a expressão geral para ambos os processos (SLEJKO, 1985).

A adsorção está intimamente ligada à tensão superficial das soluções líquidas e a intensidade deste fenômeno depende da temperatura, da natureza e concentração da substância adsorvida (o adsorvato), da natureza e estado de agregação do adsorvente e do fluido em contato com o adsorvente.

Quanto maior a concentração de soluto na solução, menor a tensão superficial da solução e mais facilmente o soluto será adsorvido pelo sólido. Se for o inverso, quanto menor a concentração do soluto na solução, maior a tensão superficial e dificilmente o soluto será adsorvido pelo sólido. Desta forma, quanto maior for a tendência de um soluto em diminuir a tensão superficial, maior será a tendência do mesmo em se dirigir a superfície da solução (RUTHVEN, 1984).

A tendência natural de componentes de um líquido ou gás é de saírem da corrente que os contém e aderirem ao sólido adsorvente, frequentemente ocorre numa camada monomolecular e em algumas vezes em camadas multimoleculares, sobre a superfície do sólido. Então, conclui-se que o adsorvente é um exemplo de um agente de separação de massa, usado para facilitar operações de separação (HUMPHREY,1997).

Sendo a adsorção um fenômeno essencialmente de superfície, para que um adsorvente tenha uma capacidade adsortiva significativa, deve apresentar uma grande área superficial específica, o que implica em uma estrutura altamente porosa. As propriedades adsortivas dependem do tamanho dos poros e sua distribuição na superfície sólida. Os adsorventes mais utilizados em escala industrial atualmente são o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares (RUTHVEN, 1984).

Os chamados adsorventes amorfos – carvão ativado, sílica-gel e alumina – apresentam áreas específicas entre 200-1000 m<sup>2</sup>/g e uma faixa de distribuição de tamanho de poros bem ampla, enquanto que as peneiras moleculares, por serem materiais cristalinos apresentam um tamanho de poro de ordem de grandeza molecular definido pela estrutura cristalina, e que praticamente não varia. Quanto ao tamanho dos poros, estes podem classificar-se em três categorias, conforme sugere a IUPAC<sup>1</sup>: microporos, com diâmetros inferiores a 2 nm, mesoporos, com diâmetros entre 2 e 50 nm e macroporos, com diâmetros superiores a 50 nm (RUTHVEN, 1984).

As propriedades dos materiais adsorvidos tais como concentração, massa, tamanho, estrutura e polaridade molecular, forma ou configuração espacial, natureza e competitividade dos adsorvatos, ponto de ebulição e propriedades da superfície do adsorvente, como polaridade, estrutura e distribuição porosa, área superficial, podem juntos determinar a qualidade da adsorção. Também os parâmetros do sistema como

---

<sup>1</sup> IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry, é uma organização não governamental internacional dedicada ao avanço da Química. É a autoridade reconhecida no desenvolvimento de padrões para a denominação dos compostos químicos, mediante o seu Comitê Interdivisional de Nomenclatura e Símbolos.



temperatura e tempo de contato podem afetar a adsorção de modo significativo (METCALF, 2003).

#### 2.4.1 Tipos de Adsorção

Classificam-se os fenômenos adsorptivos quanto às forças responsáveis, em dois tipos, a adsorção química e a adsorção física (RUTHVEN, 1984; BANSAL, 2005).

A adsorção química (ou quimissorção) é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando a formação de uma única camada sobre a superfície sólida e a liberação de uma quantidade de energia considerável, da ordem de 10 a 100 kcal/mol. Deste modo, este tipo de adsorção é favorecido pela diminuição de temperatura e também pelo aumento de pressão. A catálise heterogênea geralmente envolve adsorção química dos reagentes (BANSAL, 2005).

A adsorção física, que constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação, é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície adsorvente. As energias liberadas são relativamente baixas e atingem rapidamente o equilíbrio (RUTHVEN, 1984; BANSAL, 2005). As forças atuantes na adsorção física incluem as forças de *Van der Waals* (repulsão e atração), que operam em estados líquido, sólido e gasoso. A adsorção física pode ocorrer também através de interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo ou ainda pode depender da configuração física do adsorvente, tal como a estrutura dos poros do carvão ativado e das zeólitas.

As contribuições das forças de Van der Waals estão sempre presentes enquanto as contribuições eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes tais como as zeólitas que possuem uma estrutura iônica (RUTHVEN, 1984). Deste modo, nas vizinhanças da superfície do adsorvente ocorre uma mudança das propriedades da fase fluida; sendo esta região tratada como uma fase termodinamicamente diferente. É conveniente considerar esta camada interfacial como sendo composta pela camada da

superfície do adsorvente e o espaço de adsorção no qual o enriquecimento da fase fluida pode ocorrer.

Na adsorção há uma diminuição da energia livre superficial do sistema sendo, portanto, um processo espontâneo, isto é, o  $\Delta G$  é menor do que zero. Entretanto, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorvato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, o  $\Delta S$  é menor do que zero. Como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , o  $\Delta H$  será negativo, mostrando que a adsorção é também um processo exotérmico (RUTHVEN, 1984).

Existem alguns parâmetros que podem melhorar os resultados obtidos através da adsorção física ou química, tais como aumentar a área superficial, selecionar o adsorvente mais adequado para aquele sistema a ser tratado, remover os contaminantes particulados de fácil filtração antes de se fazer a adsorção, reduzir a temperatura de adsorção, diminuir a viscosidade de modo a aumentar a velocidade de difusão, aumentar o tempo de contato, regenerar ou trocar o adsorvente com frequência.

Com relação à reversibilidade do processo adsorptivo, cabe salientar a diferença entre reversibilidade física, química e termodinâmica.

A reversibilidade da adsorção física depende das forças atrativas entre o adsorvato e o adsorvente. Se estas forem fracas, a dessorção ocorre com certa facilidade, pois o material adsorvido tende a deixar a superfície sob a ação de outra força maior que a força atuante. Então a regeneração do adsorvente é realizada por um, ou pela combinação entre os dois mecanismos denominados, variação da temperatura e da pressão.

No caso de adsorção química, as ligações são mais fortes e energia seria necessária para reverter o processo, dificultando a dessorção.

Já do ponto de vista termodinâmico, para sistemas termodinâmicos isolados (em que o sistema não troca nem matéria e nem energia com o ambiente), reversibilidade refere-se à capacidade deste sistema de experimentar alterações físicas ou químicas sem que estas alterações impliquem um aumento da entropia do sistema, sendo assim sempre possível voltar-se ao estado anterior à

transformação uma vez revertidas as condições que propiciaram a transformação. Ainda, a reversibilidade termodinâmica é um estado ideal do qual os sistemas reais podem se aproximar em certas condições.

#### 2.4.2 Dinâmica do Processo de Adsorção

De acordo com Metcalf (2003), o processo de adsorção ocorre por quatro passos consecutivos, conforme ilustrado na Figura 5.

O transporte na solução envolve o movimento do adsorvato para o adsorvente através do líquido ou gás para uma camada de filme que envolve o adsorvente, tipicamente por convecção e por dispersão no material de contato (1). O transporte no filme envolve o transporte por difusão do material a ser adsorvido e através do filme de fluido estagnado para a entrada do poro do adsorvente (2). O transporte no poro envolve o transporte do material a ser adsorvido através do poro (3a), por uma combinação de mecanismos de difusão interna (3b). Adsorção envolve a ligação do material a ser adsorvido aos sítios de adsorção disponíveis (4) (METCALF, 2003).

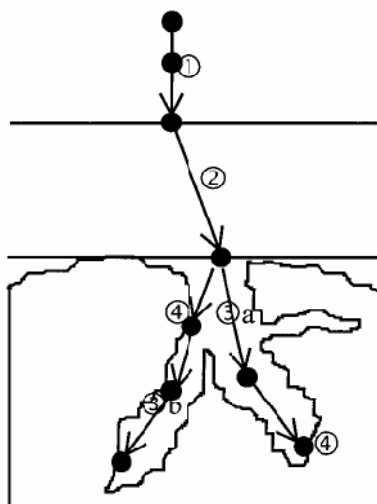


FIGURA 5 - QUATRO PASSOS DA ADSORÇÃO

FONTE: adaptado de WEBER (1987) e BAUP (2000)

É importante observar que a transferência de massa intra-partículas envolve dois diferentes fenômenos, que são a difusão no poro, em que o adsorvato primeiro faz a difusão no líquido ou gás que preenche os poros e então é adsorvido, e a difusão na superfície, quando o adsorvato é primeiro adsorvido e então por difusão vai de um sítio ou centro de adsorção para outro.

Dependendo da estrutura do adsorvente, vários tipos de difusão podem predominantemente ocorrer, como difusão molecular, difusão Knudsen e difusão na superfície. Algumas vezes eles competem ou cooperam entre si. O mecanismo dominante depende também da combinação do adsorvato e adsorvente e das condições de adsorção, tais como temperatura e concentração (SUZUKI, 1990).

Como a adsorção ocorre em uma série de passos, o passo mais lento é identificado como aquele de limitação para o fenômeno. Quando a adsorção é física, ocorrência mais frequente, um dos passos de transporte por difusão terá a difusão como fator limitante, porque a velocidade do passo de adsorção é muito rápida. Quando a adsorção é química, o passo de adsorção tem sido observado como fator limitante (SUZUKI, 1990; BAUP, 2000; METCALF, 2003).

No processo de adsorção, a distribuição do adsorvato entre a fase fluida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases, que é governado pelos princípios da termodinâmica. Dados de equilíbrio são geralmente reportados na forma de isotermas, diagramas que relacionam a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente e a pressão parcial ou concentração da fase fluida, em uma temperatura específica.

A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema adsorvato/adsorvente. As informações obtidas através das isotermas auxiliam na estimativa da quantidade total de adsorvente necessária para certo processo e consequentemente no dimensionamento dos equipamentos a serem utilizados em tal processo adsorativo (CHEREMISINOFF, 1993). A seguir são apresentados os principais conceitos a respeito das isotermas de adsorção.

### 2.4.3 Isotermas de Equilíbrio de Adsorção

Em operações de ordem prática, a capacidade máxima de um adsorvente não pode ser completamente utilizada porque a transferência de massa envolve o contato real do processo do fluido com o sólido e pode ser dificultada pela resistência no filme externo à partícula, pela resistência à difusão nos macroporos e pela resistência à difusão nos microporos. Com a finalidade de estimar praticamente a capacidade de adsorção dinâmica é necessário ter a informação sobre o equilíbrio de adsorção.

O equilíbrio de adsorção é obtido quando o número de moléculas que chegam à superfície é igual ao número de moléculas que deixam a superfície do adsorvente em um fluido líquido ou gasoso. As moléculas adsorvidas trocam energia com a estrutura atômica da superfície desde que o tempo de adsorção seja longo o suficiente para que se mantenha um equilíbrio. Para deixar a superfície, as moléculas adsorvidas têm que tomar energia da flutuação de energia térmica na superfície, tal que a energia correspondente para a componente vertical de suas vibrações seja maior que o valor limite da energia de ligação (CHEREMISINOFF, 1993).

Os primeiros estudos de interpretação de isotermas de adsorção para equilíbrio gás-sólido foram introduzidos por Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT) em 1940, classificadas em quatro tipos. Posteriormente postularam-se mais dois tipos e os seis tipos de isotermas passaram a ser denominadas como classificação BDDT, conforme a Figura 6.

A isoterma representada pelo tipo I é a mais comum. Sua configuração é característica de adsorventes microporosos. A curva apresenta-se no início praticamente vertical devido à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 20 Å. Com estes adsorventes há um limite de saturação devido ao total preenchimento do poro por uma única molécula de adsorvato.

As isotermas dos tipos II e IV resultam de adsorventes nos quais ocorre uma variação de tamanhos de poros. Esta variação permite ao adsorvente avançar de forma contínua de uma adsorção monocamada para multicamada, seguida de condensação capilar. Isotermas do tipo II são exemplos comuns do comportamento observado na

adsorção física. Em valores baixos de pressão relativa ( $P/P_0$ ) ocorre a formação da monocamada e, à medida que o valor de  $P/P_0$  se aproxima da unidade, ocorre a condensação capilar. O ponto B corresponde à completa formação da monocamada.

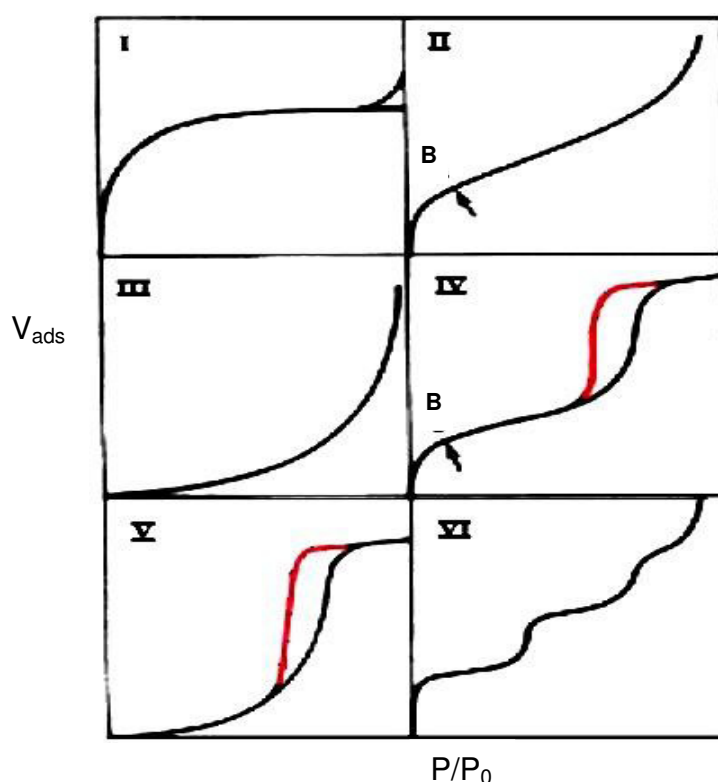


FIGURA 6 - CLASSIFICAÇÃO BDDT DAS ISOTERMAS

(o ponto B corresponde à completa formação da monocamada)

FONTE: GREGG & SING, 1982

A formação de multicamadas superficiais adsorvidas é caracterizada pela isoterma do tipo IV, onde uma camada encontra-se sobre a superfície plana e a outra nas paredes de um poro cujo diâmetro é muito maior que o diâmetro molecular do adsorvato. A diferença entre as isotermas do tipo II e IV é a área externa do adsorvente; a isoterma do tipo IV é característica de adsorventes com área externa pequena em relação à área total. Efeitos de histerese são usualmente encontrados nas

isotermas do tipo IV, que são intensificados pela maior dispersão de tamanho de poros e quanto menor sua inclinação mais homogênea é a distribuição de tamanho de poros.

Nas isotermas do tipo III ocorre uma adsorção adicional devido a uma maior interação entre o adsorvato e a camada adsorvida do que entre a superfície do sólido e o adsorvato.

As isotermas do tipo V são relativamente raras, aparecendo quando as forças que originam a monocamada são fracas, sendo características de materiais microporosos ou mesoporosos. As isotermas do tipo VI são relativamente raras e representam a adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme.

O formato dos poros do adsorvente pode ser obtido a partir da forma das histereses observadas nas isotermas. A histerese é a diferença ocorrida entre as curvas de adsorção e dessorção de um fluido.

Segundo a IUPAC (1985), as histereses podem ser classificadas em quatro tipos diferentes, denominadas H1, H2, H3 e H4, conforme apresentado na Figura 7:

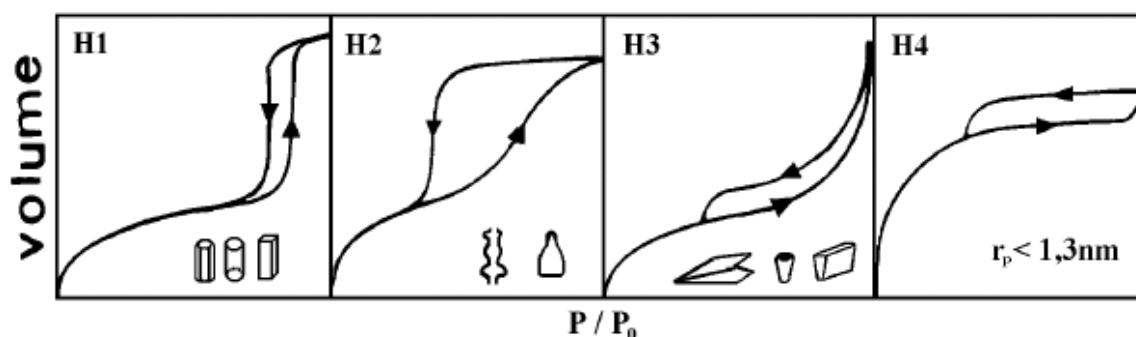


FIGURA 7 – TIPOS DE HISTERESE

FONTE: IUPAC, 1985

Os tipos H1 e H2 são caracterizados pela presença de dois tipos diferentes de estrutura mesoporosa. O tipo H1 representa um adsorvente com partículas esferoidais e poros regulares, de formato cilíndrico poliédrico com as extremidades abertas. Já o tipo H2 está associado a uma estrutura mais complexa com partículas corpusculares e com distribuição do tamanho de poros. Estes são cilíndricos e abertos ou fechados com estrangulações, morfologia tipo garrafa.

Os tipos H3 e H4 de histerese não exibem qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas. O tipo H3 mostra partículas lamelares e poros tipo fenda, cunha ou placas paralelas. O tipo H4 também possui poros tipo fenda e associada à isoterma tipo I indica a presença de microporosidade (raio de poro < 1,3 nm). (AMGARTEN, 2006 ; NASCIMENTO, 2007).

As isotermas de adsorção são descritas através de várias funções matemáticas, algumas das quais são baseadas na simplicidade da adsorção e dessorção e outras em modelos empíricos (SUZUKI, 1990).

O tratamento quantitativo formulado por Langmuir (1918) descreve o processo de adsorção correspondente a uma isoterma do tipo I. O modelo de adsorção proposto por Langmuir é mostrado a seguir:

$$q_e = \frac{q_m K_{eq} C_e}{1 + K_{eq} C_e} \quad (1)$$

sendo  $q_e$  (mg/g) a concentração de adsorvato na fase sólida em equilíbrio com a fase fluida a uma concentração  $C_e$  (mg/L). O parâmetro  $q_m$  (mg/g) representa a capacidade máxima de cobertura da monocamada e o parâmetro  $K_{eq}$  (L/mg) é a constante de equilíbrio de adsorção.

As características da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos do parâmetro de equilíbrio ou fator de separação  $R_L$ , que é uma constante adimensional definida conforme equação 2 (Magdya e Daifullah, 1998 *apud* ZUIM, 2010):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_{eq} C_m} \quad (2)$$

sendo  $C_m$  (mg/L) a maior concentração inicial do adsorvato em solução. Os valores de  $R_L$  indicam a natureza da isoterma. Se  $R_L > 1$  a adsorção não é favorável; se  $R_L = 1$  a adsorção é linear; se  $0 < R_L < 1$  a adsorção é favorável e se  $R_L = 0$  a adsorção é irreversível (Magdya e Daifullah, 1998 *apud* ZUIM, 2010).



Este modelo considera: superfície do sólido adsorvente homogênea, adsorção se dá em monocamada e cada sítio de adsorção só pode acomodar uma única molécula do adsorvato. Além disso, todos os sítios ativos têm igual afinidade pelo adsorvato; portanto, a adsorção de um sítio não vai afetar a adsorção do sítio adjacente a este. A teoria de Langmuir é baseada na cinética em que a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção (DO, 1998). Este modelo é ideal e em muitos casos não pode ser aplicado como, por exemplo, em altas concentrações e pressões em que as forças intermoleculares não podem ser desconsideradas.

A isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações empíricas utilizadas para descrever dados de equilíbrio (DO, 1998). Este modelo descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida. Nesta isoterma, o parâmetro  $n$  é também dependente da temperatura e geralmente maior que 1. A equação empírica de Freundlich é dada pela equação (3) e que relata a quantidade de adsorvato na solução em relação àquela na fase adsorvida:

$$q_e = K_{eq} C_e^{1/n} \quad (3)$$

A constante  $K_{eq}$  (L/g) pode ser interpretada como um indicador da capacidade de adsorção enquanto  $1/n$  é um indicativo da energia ou intensidade de reação, (SLEJKO,1985). A adsorção é favorável quando  $1 < n < 10$ . Assim, se o valor de  $1/n$  é menor que 1 o processo de adsorção é favorável (Bulut e Aydin, 2006 *apud* ZUIM, 2010).

Outro modelo bastante utilizado é a isoterma de adsorção de Toth, um modelo empírico, derivado de um estudo de equilíbrio gás-sólido e que possui três parâmetros de ajuste (DO, 1998). Este modelo é descrito pela Equação 4:

$$q_e = \frac{q_m K_{eq} C_e}{\left(1 + (K_{eq} C_e)^n\right)^{1/n}} \quad (4)$$

O modelo de Toth tem se mostrado bastante adequado para descrever uma série de sistemas, pois não possui limitação nos ajustes de dados obtidos em faixas de baixas a altas pressões. Neste modelo o parâmetro  $q_m$  (mg/g) representa a capacidade máxima de cobertura da monocamada,  $K_{eq}$  (L/mg) é a constante de equilíbrio de adsorção e o parâmetro  $n$  é a medida da heterogeneidade do sólido. Este parâmetro pode receber valores compreendidos entre 0 (zero) e 1 (um); ou seja, quando  $n$  é igual a 1 (um), a isoterma de Toth se reduz a isoterma de Langmuir (DANTAS, 2009).

As isotermas fornecem informações importantes sobre o comportamento de um determinado adsorvente, tais como a sua máxima capacidade de adsorção para um determinado adsorvato, a estimar a dosagem mínima necessária para se obter o objetivo de tratamento. Também permite a comparação entre diferentes adsorventes, avaliar a influência de variáveis, como pH, temperatura, tempo de contato, sendo então um excelente recurso para se definir condições ideais para uma operação em escala real a ser usada posteriormente.

#### 2.4.4 Adsorção em Leito Fixo

A adsorção em leito fixo é baseada no movimento de zonas de transferência de massa (ZTM) durante a operação de adsorção, sendo a ZTM considerada como a porção do leito na qual o adsorvato presente na solução de alimentação é transferido para a fase sólida (o adsorvente).

Segundo Geankopolis (1993), através deste processo obtém-se um método completo de projeto que engloba equilíbrio e taxas, sendo aplicável ao sistema quando há uma rápida formação de uma zona estável de transferência de massa. Deste modo, tem-se que o processo de adsorção é restrito, preferivelmente, a uma região limitada do leito que flui progressivamente a uma velocidade constante dentro de um curto período de tempo após o início do processo. Variáveis como vazão de operação, concentração de adsorvato e a capacidade máxima de adsorção do adsorvente determinam este deslocamento.

O monitoramento da concentração do adsorvato na saída da coluna de leito fixo ao longo do tempo permite o acompanhamento da forma das zonas de transferência de massa. A chamada curva de ruptura representa o movimento progressivo da zona de transferência de massa no leito (Figura 8).

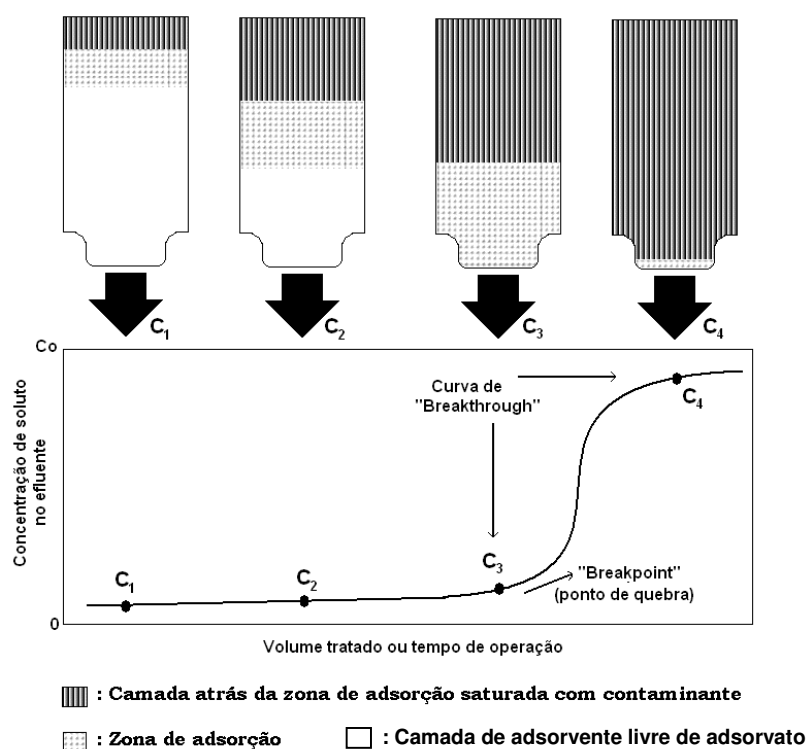


FIGURA 8 - CURVA DE RUPTURA EM LEITO FIXO

FONTE: PERUZZO, 2003

Considerando um escoamento descendente vertical, o fluido que contém o adsorvato passa através de uma camada de adsorvente inicialmente livre de adsorvato. A camada superior de adsorvente, em contato com o fluido contaminado que ingressa, adsorve o contaminante de maneira rápida e efetiva, e aos poucos o contaminante que fica no fluido é removido quase em sua totalidade pelas camadas de adsorvente da parte baixa do leito. Neste instante de tempo, o efluente na camada de saída é praticamente livre de contaminante (ponto  $C_1$ ). A parte superior da camada é praticamente saturada e o volume de adsorção tem lugar sobre uma estreita zona

denominada zona de adsorção na qual rapidamente ocorre a mudança de concentração.

Conforme o fluido continua o fluxo, o comprimento da zona de adsorção se movimenta no sentido de cima para baixo, em uma taxa normalmente menor que a velocidade linear do fluido através do leito. Em algum instante de tempo, a metade do leito é saturada com contaminante, porém a concentração do efluente C2 na saída é praticamente zero.

Finalmente em C3 a parte baixa da zona de adsorção alcança o fundo do leito e a concentração de contaminante tem um valor apreciável pela primeira vez. Diz-se que o contaminante atingiu o “Breakpoint” (ponto de quebra). A concentração de contaminante no fluido efluente agora aumenta rapidamente porque a zona de adsorção passa através do fundo da coluna e em C4 praticamente atinge o valor inicial  $C_0$ . No ponto C4 a coluna está praticamente saturada com contaminante. A porção da curva entre C3 e C4 é denominada de curva de “Breakthrough”. Pouca adsorção acontece com um fluxo posterior de líquido através da coluna e, para propósitos práticos, atinge-se o equilíbrio.

O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delineia a ZTM. Quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema se encontra; indicando uma maior eficiência. A ZTM depende da isoterma, da vazão e das taxas de transferência de massa intra e interpartícula.

A curva de ruptura é o comportamento da adsorção sobre o adsorvente numa coluna de leito fixo ao longo do tempo em que se consideram efeitos de dispersão e transferência de massa até sua total saturação, ou seja, até atingir o equilíbrio. Portanto, a partir de uma curva de ruptura é possível também obter a capacidade de equilíbrio de adsorção como a obtida numa isoterma de equilíbrio de adsorção (DANTAS, 2009).

Para o cálculo da capacidade de equilíbrio de adsorção, deve-se primeiramente definir o tempo estequiométrico,  $t_{st}$ . O tempo estequiométrico se refere ao tempo ideal necessário para adsorver a mesma quantidade de adsorvato se a curva fosse um degrau. Portanto, o tempo estequiométrico se refere à capacidade de saturação da

coluna e equivale ao tempo para que o degrau de concentração na entrada da coluna saia como um degrau na saída, podendo ser obtido pela área acima de curva de adsorção (RUTHVEN, 1984), conforme a Eq. (5):

$$t_{st} = \int_0^{\infty} \frac{Q(t)}{Q_0} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (5)$$

em que  $C_0$  é a concentração inicial de adsorvato e  $C$  é a concentração no tempo  $t$ ,  $Q_0$  é a vazão volumétrica na entrada do leito e  $Q(t)$  é a vazão volumétrica no tempo  $t$ .

A capacidade de equilíbrio de adsorção é definida como a massa de adsorvato que é adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente, conforme mostrada na Eq. (6). Como  $q_e$  – capacidade de equilíbrio – é função da concentração de entrada na coluna,  $C_0$ , então:

$$q_e \equiv \frac{\text{massa de adsorvato}}{\text{massa de adsorvente}} = \frac{C_0 Q t_{ads}}{(V - \varepsilon V) \rho_{ads}} \quad (6)$$

em que  $V$  é o volume do leito,  $\varepsilon$  é a porosidade do leito e  $\rho_{ads}$  é a densidade do sólido adsorvente. Sabendo que tempo de adsorção é o tempo estequiométrico menos o tempo de passagem pela coluna,  $t_{ads} = t_{st} - t_{pass}$ , e que  $v$  é a velocidade superficial do fluido e  $L$  a altura do leito, tem-se que:

$$q_e = \frac{C_0 Q}{(V - \varepsilon V) \rho_{ads}} \left( t_{st} - \frac{L}{v} \right) \quad (7)$$

Ou seja, a capacidade de equilíbrio de adsorção é dada por:

$$q_e = \frac{1}{\rho_{ads}} \left[ \frac{C_0 Q t_{st}}{L(V - \varepsilon V)} - \frac{C_0 \varepsilon}{(1 - \varepsilon)} \right] \quad (8)$$

Quando a porosidade do meio é baixa o segundo termo da equação (8) pode ser desconsiderado, resultando na equação (9):

$$q_e = \frac{C_0 Q}{1000 M_{ads}} t_{st} \quad (9)$$

para  $C_0$  em *ppm*,  $Q$  em *mL/min*,  $t_{st}$  em *min* e a massa de adsorvente  $M_{ads}$  em *g*.

## 2.5 DIÓXIDO DE CARBONO

A atmosfera terrestre é constituída por uma mistura de gases, sendo nitrogênio e oxigênio os predominantes, com respectivamente 78,08 % e 20,95 % (REICHARDT, 2008). Os outros gases encontram-se presentes em pequenas quantidades e alguns constituem os conhecidos gases do aquecimento global, como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O, cuja emissão excessiva tem recebido a atenção mundial por supostamente contribuir para o crescente aumento da temperatura global e de desastres meteorológicos.

No entanto, deve ser considerada aqui a relação entre as diferentes escalas de tempo, geológica e humana, com o aquecimento global. O clima da Terra já passou por períodos de calor e de extremo frio que duraram centenas de milhões de anos. Há mais de 500 milhões de anos a Terra passou por diversos períodos nos quais o planeta inteiro esteve envolto em gelo. Com o passar do tempo, os vulcões expeliram dióxido de carbono suficiente para permitir que o planeta se aquecesse. Assim, com essa variação de temperatura, a Terra teve ciclos de milhares de anos de aquecimento e glaciação causados por fenômenos naturais (HOFFMAN, 2000).

Considerando ainda a composição da atmosfera, vale lembrar que desde a Revolução Industrial o homem emite cada vez mais poluentes na atmosfera e dentre eles o gás carbônico. Assim, o resultado parece ser uma elevação mais rápida da temperatura do planeta do que os processos naturais ocasionariam (HOFFMAN, 2000).

O Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (*International Panel on Climate Change - IPCC*) concluiu no Terceiro Relatório de Avaliação TAR que a temperatura média da atmosfera aumentou em  $0,6 \pm 0,2$  °C durante o século XX, devido principalmente ao bloqueio da saída da radiação solar provocado pelos gases de efeito estufa (ESPARTA, 2002).

Desde 1750, nos primórdios da Revolução Industrial, a concentração atmosférica de CO<sub>2</sub> aumentou 31 %, e mais da metade desse crescimento ocorreu de 50 anos para cá. Durante os primeiros séculos da Revolução Industrial, de 1760 até 1960, os níveis de concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico aumentaram de uma estimativa de 277 partes por milhão (ppm) para 317 ppm, um aumento de 40 ppm. Durante as recentes quatro décadas, de 1960 até 2001, as concentrações de CO<sub>2</sub> aumentaram de 317 ppm para 371 ppm, um acréscimo de 54 ppm. Com o aumento das emissões dos gases de efeito estufa, observado principalmente nos últimos 150 anos, mais calor passou a ficar retido (ROCHA, 2003).

No Brasil, o total de emissões de CO<sub>2</sub> a partir de combustíveis fósseis tem aumentado rapidamente desde o início da década de 90 exceto pelo curto período de baixas emissões no início de 1980. As emissões tinham ficado constantes desde 1984, mas chegaram em 86,2 milhões de toneladas de carbono em 2001. Em 2003, as emissões de CO<sub>2</sub> totalizaram 81,4 milhões de toneladas de carbono. Os combustíveis líquidos representam 66,8 % e a queima de carvão 16,6 %. O consumo de gás natural possui um aumento constante desde a década de 80 e agora representa aproximadamente 10 % das emissões de CO<sub>2</sub> (MARLAND, 2007).

Ainda segundo Marland (2007), mesmo com a população brasileira ultrapassando 175 milhões de pessoas, sua taxa de emissão *per capita* em 2003 foi de 0,46 toneladas de carbono, menor que a média *per capita* global, que foi de 1,12 toneladas de carbono.

Com relação à emissão de CO<sub>2</sub> pelas indústrias petroquímicas, em média são emitidos 45.000.000 t/ano de gás carbônico pelas refinarias (PETROBRAS, 2005). Existem três processos principais de emissão de CO<sub>2</sub>, as fontes de combustão (queima de combustíveis em motores, fornos, caldeiras e tochas), as fontes de processo

(estocagem e transporte de petróleo e derivados, bombas, transformação química ou etapa de processamento) e as fontes fugitivas (liberações não-intencionais como vazamentos de equipamentos e tubulações subterrâneas).

Diante deste cenário, o controle da poluição vem sendo buscado por muitos países, principalmente quanto às emissões de CO<sub>2</sub>, o que tem impulsionado governos e grupos de pesquisa a buscar soluções para a redução da concentração desse gás na atmosfera terrestre e evitar seus efeitos nocivos ao meio ambiente.

Apesar dos vários processos disponíveis para a remoção de CO<sub>2</sub>, os custos de captura representam o componente mais crítico, sendo o maior obstáculo na captura de CO<sub>2</sub> a eficiência dinâmica do tipo de separação a ser aplicada (LIU, 2007).

Existem vários estudos a respeito do potencial das tecnologias de Seqüestro e Armazenamento de Carbono (SAC) como solução para a mitigação de mudanças climáticas. O método SAC defende um meio de aprisionar o CO<sub>2</sub> de combustíveis fósseis, antes ou depois da queima, descartando-o efetivamente no mar ou abaixo da superfície da terra.

Há três diferentes métodos de sequestro ou captura de CO<sub>2</sub>: a pré-combustão, quando o gás é removido antes da combustão e armazenado, evitando-se a produção de CO<sub>2</sub>; a pós-combustão, quando o CO<sub>2</sub> é separado através de técnicas de absorção, criogenia e membranas, concentrado, seco e pressurizado para transporte; e a combustão oxi-combustível, em que o nitrogênio é removido do ar por uma unidade de separação, faz-se a injeção de oxigênio ao combustível, que ao acender emite um gás que consiste basicamente de CO<sub>2</sub> e vapor de água, que pode ser condensado, resultando em uma corrente seca de CO<sub>2</sub> altamente concentrado, sendo em seguida comprimido para o transporte e armazenamento (CORDEIRO, 2008; DESCAMPS, 2008).

Os métodos de armazenamento de CO<sub>2</sub> incluem os aquíferos salinos profundos, os campos esgotados de petróleo e gás natural e os veios de carvão não mineráveis. Os aquíferos salinos profundos são rochas porosas, que contêm água extremamente salgada, e tem a maior capacidade de armazenamento. Há, porém, pouco conhecimento sobre a geologia de aquíferos salinos (CORDEIRO, 2008).



Os campos esgotados de petróleo e gás natural, são considerados uma boa opção. No entanto, existe um risco de vazamento por conta da corrosão de cimento em poços fechados ou abandonados e também por rachaduras na camada de rocha. Se ocorrer um vazamento repentino, o CO<sub>2</sub> apesar de não ser venenoso pode substituir o oxigênio disponível, provocando sufocamento. Os veios de carvão podem também ser utilizados, mas injetar CO<sub>2</sub> nas fissuras de carvão poderia aumentar a quantidade de metano lançada na atmosfera, que possui um potencial de aquecimento mais alto do que dióxido de carbono (CORDEIRO, 2008).

Embora o número de projetos-piloto esteja aumentando, o SAC não será seriamente implementado antes de 2020 e provavelmente não se tornará comercialmente viável como uma opção de mitigação eficiente até 2030. Outras limitações deste processo seriam os custos de implantação e monitoração e o alto risco de vazamento (CORDEIRO, 2008).

Conforme citado anteriormente, entre as tecnologias empregadas atualmente para a captura de CO<sub>2</sub> estão a absorção por solvente, a tecnologia PSA (*pressure swing adsorption*), a adsorção por carvão ativado, sílica gel e peneiras moleculares de carbono e a separação por membranas. A absorção por solvente possui a desvantagem de alto custo de implantação e de gasto energético. A tecnologia PSA emprega equipamentos mais simples e de baixo gasto de energia na operação. No entanto é aplicada somente em casos em que o conteúdo de CO<sub>2</sub> é baixo, como em biogás e gases de aterros. E apesar dos métodos de adsorção atraírem a atenção de pesquisadores para a captura de CO<sub>2</sub> através de adsorventes convencionais, estudos demonstram sua baixa eficiência (LIU, 2007; BOTTINO, 2008). A absorção por membrana utilizando fibras ocas tem sido relatada como um método promissor para a remoção de CO<sub>2</sub>, mas apesar da boa seletividade obtida para o CO<sub>2</sub>, o processo parece ser limitado pelas baixas taxas de permeação através da membrana (HWANGA, 2008).

O plantio de florestas também tem sido recomendado como uma das medidas para se evitar, ou pelo menos diminuir, o efeito estufa causado pelo aumento das concentrações de gás carbônico na atmosfera terrestre, usando como referência a fixação de carbono pelos sistemas florestais (FDBS, 1994).

O sequestro de CO<sub>2</sub> através da síntese de novos produtos também tem sido investigado, como no caso do dimetil carbonato. Para sua fabricação faz-se a reação de óxido de etileno com o CO<sub>2</sub>, produzindo-se carbonato de etileno que, em reação subsequente com metanol, forma o dimetil carbonato, utilizado como solvente, *booster* de octanagem de gasolina e matéria-prima para síntese orgânica. Deste modo é possível, além da captura do CO<sub>2</sub> e do benefício ambiental, sintetizar produtos com valor agregado, contribuindo para transformar o custo do sequestro em benefícios econômicos (OLIVEIRA FILHO, 2007). No entanto, por enquanto o uso de CO<sub>2</sub> como matéria-prima tem baixo impacto na quantidade de CO<sub>2</sub> removida da atmosfera.

Os oceanos representam também um grande potencial para a diminuição das emissões de dióxido de carbono. A fixação do CO<sub>2</sub> no mar tem sido proposta como uma medida para mitigar o aquecimento global. No entanto, segundo Tamburri (2000) esta medida só seria viável se os impactos ambientais para os sistemas marinhos fossem significativamente menores do que os impactos para a atmosfera.

Embora vários cenários de eliminação de CO<sub>2</sub> terem sido propostos em várias profundidades oceânicas e em diferentes formas (gás, líquido, sólido), quase nada é conhecido sobre os impactos em organismos marinhos. Estudos indicam que a presença do CO<sub>2</sub> poderia destruir os ambientes bentônicos em águas profundas, e ainda, a disposição de CO<sub>2</sub> como hidratos no leito oceânico poderia reduzir diretamente a presença de organismos superiores (TAMBURRI, 2000).

Outra metodologia proposta é a captura de CO<sub>2</sub> em fotobioreatores, usando microalgas e energia solar para converter o CO<sub>2</sub> produzido industrialmente em biomassa e H<sub>2</sub> através da fotossíntese. No entanto, para maximizar tanto a eficiência energética quanto a econômica do processo, seria necessária a utilização de espécies de algas com alta capacidade de fixação de CO<sub>2</sub> e eficiência de conversão de energia solar, além de uma grande área de exposição solar (SKJÅNES, 2007). Deste modo, não existe até o momento uma técnica totalmente eficiente e viável que faça a separação de CO<sub>2</sub> em larga escala.

Com relação ao processo de adsorção de dióxido de carbono, como medida para a diminuição do efeito de aquecimento global, Son (2008) apresenta um estudo

utilizando um material formado por sílica impregnada, que apresentou uma capacidade de retenção de até 135 mg CO<sub>2</sub>/g adsorvente. A taxa de reversão da adsorção chegou a 99 %.

Em outro estudo, Liu (2007) apresenta outro material formado por sílica mesoporosa, o SBA-15, modificado com trietanolamina e com alta capacidade de separação de dióxido de carbono de uma mistura com metano. Neste caso foi observado que a trietanolamina não modifica a estrutura da sílica, mas altera o equilíbrio de adsorção do CO<sub>2</sub> em relação aos outros gases.

A adsorção de CO<sub>2</sub> através da utilização de zeólitas foi estudada por Lisboa (2006). Foram estudados e testados dois tipos de adsorventes comerciais que têm potencial para a adsorção de CO<sub>2</sub>, a zeólita 13X tratada a 673 K, a qual obteve uma maior capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> do que a zeólita 5A. Os resultados das isotermas de adsorção apresentaram comportamento linear, ajustando-se bem ao modelo de Langmuir.

Assim, várias são as pesquisas relacionadas tanto à captura de dióxido de carbono, quanto ao tratamento e reaproveitamento de resíduos sólidos, pretendendo-se aqui contribuir com mais uma alternativa.

Dentre os desafios para a execução deste trabalho está a determinação dos parâmetros iniciais de teste, uma vez que o catalisador desativado nunca foi aplicado nestas condições. Além disso, as melhores condições de remediação precisam ser obtidas visando uma melhor capacidade adsortiva e atividade catalítica, de maneira a contribuir para a diminuição do impacto sobre o meio ambiente do resíduo sólido existente (catalisador).

## 2.6 OBJETIVOS

O objetivo geral da tese é utilizar o processo de remediação eletrocinética na regeneração de catalisadores desativados de FCC e avaliar o uso deste material regenerado como elemento de adsorção de dióxido de carbono e catalisador de craqueamento de petróleo.

### 2.6.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral da tese foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- a) Estudar o efeito de diversas condições de remediação sobre a quantidade de metais removidos do catalisador;
- b) Estudar o efeito de diversas condições de remediação sobre a recuperação da área superficial do material em estudo;
- c) Estudar o efeito de diversas condições de remediação sobre a quantidade total de dióxido de carbono adsorvido;
- d) Realizar ensaios de catálise de craqueamento de petróleo para avaliar o potencial dos catalisadores remediados na produção de hidrocarbonetos mais leves (gasolina, GLP, propileno, etileno).

### 3. METODOLOGIA

Neste capítulo é apresentada a metodologia seguida neste estudo envolvendo a caracterização do catalisador utilizado, as condições de remediação eletrocinética, de adsorção de dióxido de carbono e dos testes de catálise.

#### 3.1 CATALISADOR DESATIVADO

O material em estudo é constituído de catalisador de FCC (Craqueamento Catalítico Fluidizado) com sua atividade catalítica esgotada, o qual também é denominado de catalisador de equilíbrio ou desativado.

Este catalisador foi obtido da Refinaria Presidente Getúlio Vargas - PETROBRAS/REPAR, e é composto basicamente de óxidos de alumina e sílica, estando saturado de metais pesados e outros elementos como o coque. Devido à quantidade necessária de material, foram utilizadas duas remessas de catalisador desativado, denominadas desativado 1 e desativado 2.

#### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

##### 3.2.1 Análises Físicas

As análises físicas consistiram na determinação de granulometria e diâmetro médio, densidade aparente e porosidade de leito fixo.

Os ensaios de granulometria foram realizados Granulômetro CILAS 1064, com tempo de ultrassom de 30 segundos para a desagregação do material, faixa analítica de 0,04 a 500 micron e emissores de laser secundários. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas da UFPR.

O diâmetro médio ponderado das partículas (DMP) também foi calculado pelo Granulômetro CILAS 1064.

A densidade aparente do catalisador foi determinada preenchendo-se uma proveta graduada de 25 ml de volume. As amostras foram pré-tratadas a 300 °C por 1 hora (Roncolato, 2007) e a densidade aparente foi então calculada pela relação:

$$DA = \frac{\text{massa de catalisador}}{\text{volume da proveta}} \quad (10)$$

A porosidade do leito foi calculada através da seguinte equação:

$$\varepsilon = \frac{v_t - v_a}{v_p} \quad (11)$$

onde  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $v_t$  é o volume total de água colocada na proveta,  $v_a$  é o volume de água absorvida pelo catalisador e  $v_p$  é o volume ocupado por água mais catalisador.

### 3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) na Universidade Federal do Paraná, através do equipamento *Jeol®* modelo *JSM – 6360LV Scanning Electron Microscope*.

Estas análises permitiram avaliar o aspecto morfológico do catalisador podendo indicar o grau de destruição ou modificação na estrutura dos grãos devido ao processo de remediação aplicado.

### 3.2.3 Análise BET

Os catalisadores desativados e remediados foram caracterizados através de medidas de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio em seu ponto normal ebulição (77 K). As isotermas foram realizadas na Central de Análises do Departamento

de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal de Santa Catarina, utilizando o analisador automático de sorção de gases AUTOSORB-1 (Quantachrome Instruments, EUA).

Foram também realizadas análises no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), no Rio de Janeiro, utilizando o analisador de porosidade e área superficial TriStar II 3020 (Micromeritics Instrument Corporation, EUA).

Assim, determinou-se a área superficial BET dos catalisadores, bem como a área externa, volume e tamanho de poros.

#### 3.2.4 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial

Termogravimetria (TG) é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Na análise térmica diferencial (DTA) a temperatura da amostra é comparada a uma amostra inerte de referência, eliminando os efeitos da taxa de aquecimento e outros distúrbios externos que possam mudar a temperatura da amostra.

Ao longo do programa de aquecimento, as temperaturas da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo com uma temperatura maior que a referência. Já se a reação for endotérmica, a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência. Deste modo, mudanças na amostra, fusão, solidificação, cristalização e decomposição são registradas sob a forma de picos.

Assim, o objetivo desta análise foi verificar a decomposição térmica do catalisador desativado e tratado e avaliar a perda de resistência do material após o processo de remediação.

As análises de TG/DTA foram realizadas no equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA851 do Laboratório de Análises de Minerais e Rochas da UFPR.

As amostras (30 a 50 mg), colocadas em cadinho aberto de alumina, foram aquecidas de 30 a 700 °C em atmosfera de nitrogênio (100 mL/min), com rampa de temperatura de 20 °C/min e em seguida aquecidas de 700 °C a 1200 °C também em atmosfera de nitrogênio, com rampa de temperatura de 5 °C/min.

### 3.3 REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA

O reator eletroquímico construído neste trabalho segue modelo proposto por Yeung (1997), tendo sido utilizado nos trabalhos de Baptista (2005) e Creplive (2008). A Figura 9 apresenta uma vista dos componentes do reator expandidos, sendo: (A) Câmaras de extremidade, (B) Base contendo eletrodo, (C) Corpo do reator eletrocínético.

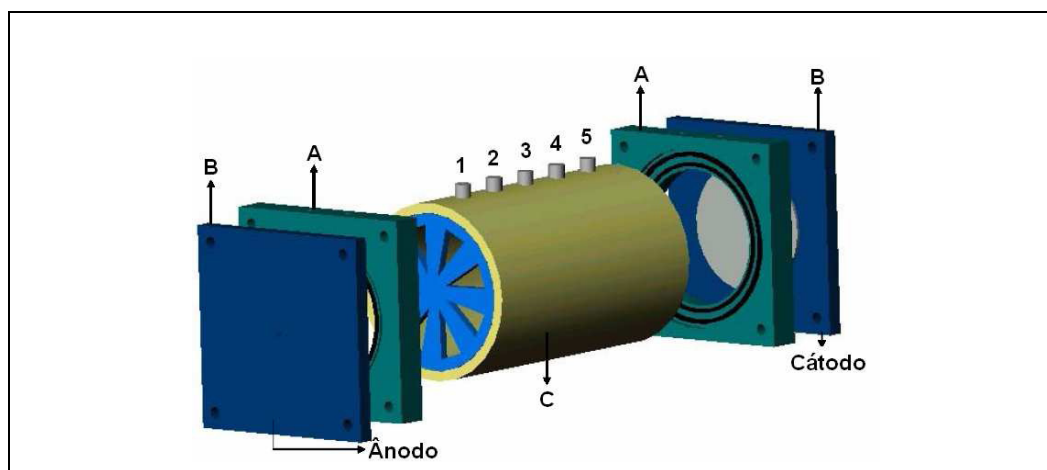


FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO DO REATOR ELETROCINÉTICO

( A: Câmaras de extremidade, B: base contendo eletrodo, C: corpo do reator eletrocínético)

O corpo do reator foi construído em PVC possuindo 9,5 cm de diâmetro interno e 22 cm de comprimento. Como catodo foi utilizado um eletrodo de chumbo e como anodo foram utilizados eletrodos de aço inox 304 e eletrodos de Ti/Ru-Ir produzidos pelo processo DSA®, Ti 2 mm, recoberto com Ir e Ru. As placas metálicas para os eletrodos foram cortadas em forma de raquete de modo a permitir melhor contato elétrico. A fixação destas placas metálicas (anodo e catodo) nas placas de acrílico foi



feita utilizando cola de silicone. A Figura 10 apresenta o esquema da instalação de remediação eletrocinética utilizado nos ensaios.

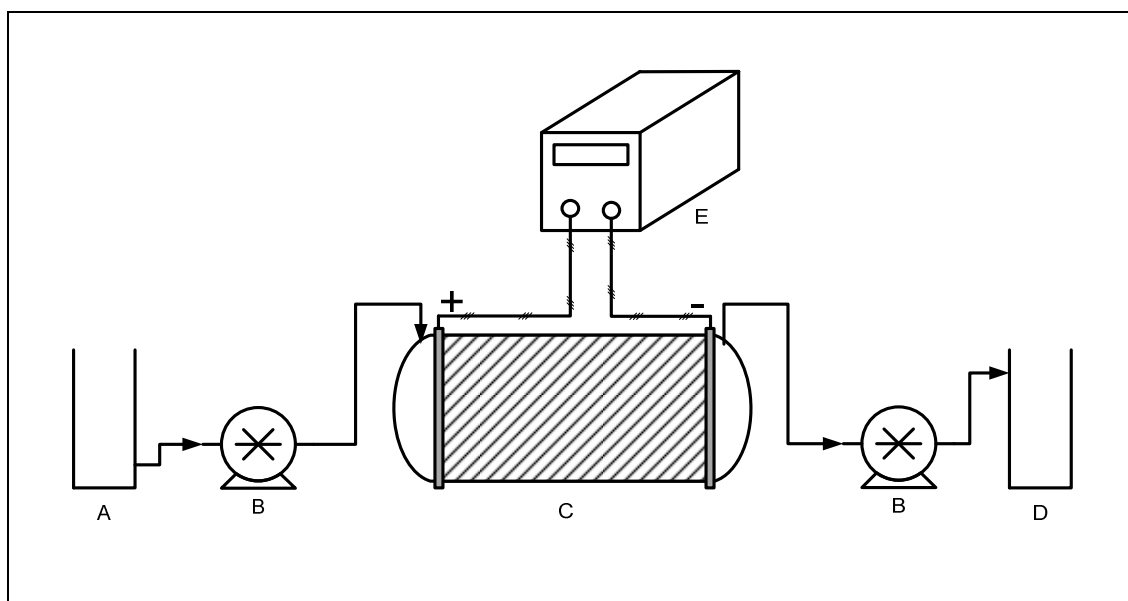


FIGURA 10- ESQUEMA DA INSTALAÇÃO DE REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA EXPERIMENTAL (A:Reservatório de eletrólito novo; B: bomba peristáltica; C: reator eletrocinético; D: reservatório de eletrólito contaminado; E: fonte de potencial)

Baseado em estudos anteriores realizados por Baptista (2005) e Creplive (2008), a melhor condição experimental para remoção de vanádio foi com lavagem ácida (eletrólito - solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) de concentração 1,0 M. O catalisador ficou em repouso com eletrólito durante 24 horas. Em seguida, aplicou-se campo de 11 V associado a bombeamento peristáltico de 100 mL/hora do eletrólito por 48 horas. Decorrido este tempo foi bombeada água destilada para remoção do eletrólito e metais superficiais e procedeu-se à secagem do material em estufa a 45 °C por 48 h.

O mesmo procedimento foi aplicado utilizando-se uma solução 0,5 M de citrato de sódio. O meio eletrolítico contendo o íon citrato foi selecionado devido ao fato deste ânion ter facilidade em complexar íons Ni e V, tanto em meio alcalino quanto em meio ácido. O complexo de citrato mais íons apresenta estruturas distintas em pH = 0 e pH =

8, porém com mesmo poder de complexação. (CRUYWAGEN, *et al.*, 1995 e SANCHES, *et al.*, 2003). Neste estudo foi utilizado pH = 8.

### 3.3.1 Análise de Metais

Após o tratamento por remediação eletrocinética, os teores de metais níquel, vanádio e terras raras foram determinados por fluorescência de raios-X e por digestão de amostra seguida por análise de absorção atômica, conforme necessário.

Para os testes de fluorescência de raios-X procedeu-se à preparação de pastilhas dos catalisadores. Fez-se a moagem de uma pequena quantidade do catalisador em moinho de Carbetto de Tungstênio. Em seguida pesou-se 7g do catalisador moído (com erro máximo de  $\pm 0,0001$ g) e adicionou-se 1,4g de aglomerante. Homogeneizou-se a mistura de catalisador e aglomerante e prensou-se a mistura em uma prensa PFAFF com pressão de até 40 tf/cm<sup>2</sup>. A pastilha prensada foi então levada ao equipamento de fluorescência de raios-X para realizar a leitura da concentração de todos os elementos presentes nas amostras.

A digestão das amostras foi realizada pela imersão das amostras em ácido nítrico concentrado e ácido fluorídrico concentrado, a 170 °C, e ácido bórico à temperatura ambiente. As análises de FRX foram realizadas em aparelho marca Philips, modelo PW 2400 no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR - UFPR).

### 3.3.2 Microtomografia de Raios-X

Com a utilização da técnica de microtomografia computadorizada de raios-X ( $\mu$ -CT), tornou-se possível a obtenção direta de imagens 3D da microestrutura interna de materiais com resolução espacial da ordem de 1  $\mu$ m.

De maneira geral, os sistemas de microtomografia de raios-X utilizam radiação de raios-X para obter a imagem de um objeto opaco, determinando suas características internas de maneira não destrutiva (PLEYSIER, 2008; VASIĆ, 2010).

As diferenças de atenuação dos raios-X, que surgem principalmente a partir de variações de densidade no interior do objeto, formam contrastes nas imagens obtidas na microtomografia. Cada imagem corresponde a um corte do objeto e contínuo com as variações de densidade do objeto.

O equipamento de microtomografia utilizado foi um SkyScan modelo 1072, no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas da UFPR, com os seguintes parâmetros de aquisição: potência de 80 KV, corrente de 124  $\mu$ A, filtro de cobre (1 mm) com média de 2 imagens por aquisição, tempo de integração de 1475 ms por quadro, ângulo de rotação global de 360° com tamanho do passo do ângulo de rotação de 0.5°. Foram reconstruídas 847 imagens de recortes da amostra com 5.78  $\mu$ m de resolução espacial. Estas definições foram usadas para as aquisições de imagens dos catalisadores desativados e remediados, a fim de comparar os resultados entre os diferentes níveis de cinza na imagem reconstruída.

### 3.3.3 Consumo energético

O cálculo do consumo energético do processo de remediação eletrocinética foi iniciado pelo cálculo da potência do equipamento:

$$P = V \times I \quad (12)$$

sendo  $P$  a potência do reator (W),  $V$  a voltagem aplicada (V) e  $I$  a corrente elétrica que passa pelo reator (A).

Em seguida calculou-se o consumo de energia específico do reator através da equação (13):

$$E = \frac{P.t}{m} \quad (13)$$

sendo  $E$  o consumo energético específico (WH/Kg),  $P$  a potência do equipamento (W),  $t$  o tempo de remediação (H) e  $m$  a massa de catalisador (Kg).

Finalmente o custo energético foi calculado através da equação (14):

$$CE = \frac{E \cdot tm}{1000} \quad (14)$$

sendo  $CE$  o custo energético (R\$/t),  $E$  o consumo energético específico (WH/Kg) e  $tm$  a tarifa média de fornecimento de energia (R\$/MWH).

### 3.4 ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO

#### 3.4.1 Análises Termogravimétricas com Dióxido de Carbono

As análises TG foram realizadas com a utilização do analisador termogravimétrico Mettler Toledo TGA/SDTA851<sup>e</sup>.

As amostras (~ 30 mg) foram previamente tratadas até 500 °C em atmosfera de argônio, com rampa de temperatura de 10 °C/min, permanecendo 30 minutos a 500 °C. Em seguida as amostras foram resfriadas até 30 °C e mantidas por pelo menos 30 minutos até a massa permanecer constante, sob atmosfera de argônio.

Após o pré-tratamento, um fluxo volumétrico de 100 mL/min de CO<sub>2</sub> (1 atm) foi introduzido e a massa da amostra registrada, mantendo o sistema a temperatura de 30°C.

#### 3.4.2 Adsorção de Dióxido de Carbono em Coluna de Leito Fixo

As curvas de ruptura foram obtidas passando-se uma mistura padrão de 3000 ppm de dióxido de carbono em hélio (inerte) através da coluna de leito fixo, com fluxo descendente, preenchida com o catalisador e à temperatura de 25 °C. Foram obtidas curvas de ruptura para o catalisador desativado e para o catalisador tratado conforme os diferentes procedimentos de remediação.

O equipamento utilizado consistiu em uma coluna tubular da marca *Parr Instrument*, fabricado em aço inoxidável T316SS, com volume máximo de 170 ml e diâmetro interno de 1,5". O aquecimento do sistema foi realizado com forno controlado através de termopar tipo K localizado na parede externa, na metade de uma zona de aquecimento de 6", realizando-se também o monitoramento interno da coluna através de termopar. A Figura 11 apresenta o equipamento utilizado:



FIGURA 11 – COLUNA DE ADSORÇÃO PARA AQUISIÇÃO DAS CURVAS DE RUPTURA

A vazão total de gás na entrada do leito foi mantida em 20 mL/min e controlada por controladores de vazão Brooks® Instrument SLA5850S (EUA). Esta vazão foi obtida após testes que combinaram quantidade de catalisador no reator, vazão e capacidade de resposta do cromatógrafo, de modo a encontrar a melhor condição de resposta do equipamento como um todo.

Todos os experimentos foram realizados à pressão de 1,0 atm. A vazão de gás na saída da coluna também foi medida por controladores de vazão Brooks® Instrument SLA5850S (EUA). O sistema foi considerado adiabático: a coluna e o forno se encontravam isolados com uma camada de 20 cm de fibra de vidro e material refratário.

Na saída da coluna, a composição do gás foi determinada por cromatografia gasosa, utilizando o cromatógrafo a gás CG450 (Bruker Chemical Analysis, Holanda) equipado com um detector de ionização de chama (FID) seguido de um metanador. A combinação metanador/FID foi utilizado por medir baixas concentrações de dióxido de carbono.

A coluna utilizada no CG para análise do gás foi uma coluna Porapak-Q (Cromacon, Brasil) utilizando hidrogênio como gás de arraste. A Figura 12 representa um esquema da instalação experimental de adsorção de CO<sub>2</sub>.

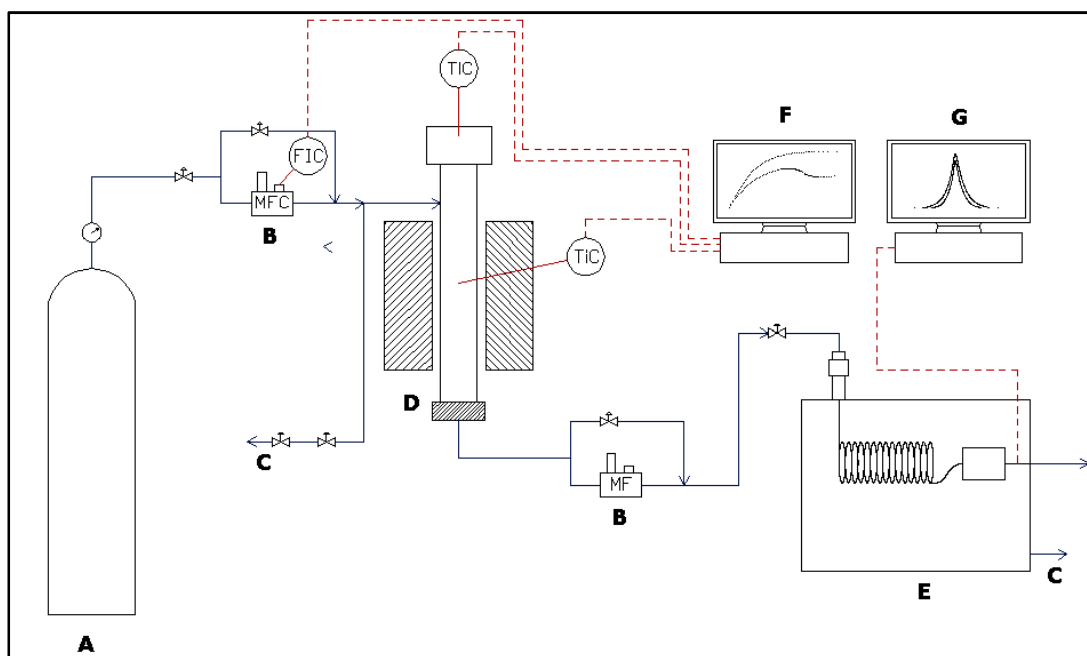


FIGURA 12 – ESQUEMA DA INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>

(A – cilindro de mistura padrão; B – medidor e controlador de vazão; C – purga; D – coluna de adsorção; E – cromatógrafo a gás; F/G – microcomputador)

Para a obtenção das curvas de ruptura da mistura CO<sub>2</sub>/He, os catalisadores remediados foram pré-tratados através de aquecimento em estufa a 300 °C por 3 horas e os experimentos foram realizados em triplicata . As propriedades do leito de adsorção são mostradas na Tabela 2.

TABELA 2 – PROPRIEDADES DO LEITO DE ADSORÇÃO

<b><i>Propriedades do Leito</i></b>	
Altura do leito, L (cm)	11
Diâmetro do leito, $d_{\text{int}}$ (cm)	3,2
Massa do leito, W (g)	100,0
Porosidade do leito, $\epsilon$	0,23

A capacidade de equilíbrio de adsorção foi calculada através da equação (9), uma vez que o segundo termo da equação (8) representa apenas 0,1% do valor total de  $q_e$  e pode ser desprezado.

### 3.4.3 Isotermas de Equilíbrio de Adsorção

As isotermas de equilíbrio de adsorção de CO<sub>2</sub> foram realizadas através de método dinâmico em reator tubular à pressão de 1 atm e temperatura de 25°C e com variação da concentração de dióxido de carbono (3000 ppm, 2000 ppm, 1500 ppm, 1000 ppm e 500 ppm correspondendo a 6 mg/L, 4 mg/L, 3 mg/L, 2 mg/L e 1 mg/L).

O ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Toth aos dados experimentais foi realizado com o auxílio da ferramenta Solver® do Microsoft Excel®. A função objetiva do processo de otimização foi descrita de modo a minimizar a soma de quadrados dos erros (SQE) entre os valores observados e os valores calculados. A estimação dos parâmetros foi realizada com intervalo de confiança ao nível de 95% de probabilidade.

## 3.5 ATIVIDADE CATALÍTICA

Os testes de conversão nos catalisadores desativados e remediados foram realizados no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), no Rio de Janeiro.

O procedimento utilizado simulou o uso do catalisador na refinaria, em que uma carga de gasóleo é colocada em contato com o catalisador em um sistema de leito fluidizado a alta temperatura (500 a 550 °C), sendo convertida em moléculas menores.

Durante o processo, são formados basicamente seis grupos de produtos: gás combustível (moléculas de C1 e C2 + H<sub>2</sub>), GLP (C3 e C4), gasolina, LCO (moléculas de peso médio) e fundos (moléculas mais pesadas). Além destes cinco produtos há também o coque, que consiste basicamente em carbono depositado na superfície do catalisador.

A conversão dos reagentes a produtos foi calculada pela seguinte equação:

$$\text{Conversão} = 100\% - \% \text{LCO} - \% \text{Fundos} \quad (15)$$

Os rendimentos de produto versus conversão para cada amostra foram então obtidos, verificando a seletividade de cada amostra para um determinado produto.

Nestes testes foram utilizados o catalisador desativado 1 e o catalisador tratado no experimento A, com a relação catalisador/óleo variando de 4% a 9%.

### 3.6 CÁLCULO DE INCERTEZAS

O cálculo das principais incertezas de medição foi realizado de acordo com a seguinte sequência de passos:

a) Cálculo da média ( $\bar{x}$ ):

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} \quad (16)$$

sendo:

$\bar{x}$  = média dos ensaios

$x_i$  = valor obtido em cada leitura



n = número total de ensaios

b) Cálculo do desvio padrão (s)

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (17)$$

sendo:

s = desvio padrão

c) Cálculo da incerteza tipo A ( $U_a$ )

$$U_a = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (18)$$

d) Cálculo da incerteza em função da resolução ( $U_{res}$ )

$$U_{res} = \frac{res}{2} \quad (19)$$

sendo:

res = Resolução em função da divisão de escala do instrumento

e) Cálculo da incerteza combinada ( $U_c$ )

$$U_c = \sqrt{U_a^2 + U_{pad}^2 + U_{res}^2} \quad (20)$$

sendo:

$U_c$  = Incerteza de Medição Combinada

$U_a$  = Incerteza de Medição do tipo A

$U_{pad}$  = Incerteza de Medição do padrão utilizado = 0,0326 (certificado pelo fornecedor)

$U_{res}$  = Incerteza de medição em função da resolução = 0,000396

f) Cálculo da incerteza expandida ( $U_{95}$ )

$$U_{95} = U_C \cdot k \quad (21)$$

sendo:

$U_{95}$  = Incerteza de Medição Expandida com nível de confiança de 95%;

$U_C$  = Incerteza de Medição Combinada;

$k$  = Fator de abrangência para um nível de confiança aproximado de 95% = 2;

A validade dos modelos das isotermas de equilíbrio em reproduzir os dados experimentais foi verificada pela Soma de Quadrado de Erros ( $SQE$ ) pelo erro percentual médio absoluto ( $\%Em$ ):

$$SQE = \sum_{i=1}^x (q_{i,exp} - q_{i,cal})^2 \quad (22)$$

$$\%Em = \frac{100}{x} \cdot \sum_{i=1}^x \left( \frac{|q_{i,exp} - q_{i,cal}|}{q_{i,exp}} \right) \quad (23)$$

onde  $q$  indica  $q_{eq}$  para a isoterma, o número de pontos experimentais é  $x$  e os subscritos  $exp$  e  $cal$  se referem às quantidades de soluto adsorvido experimental e calculado, respectivamente.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA

Um resumo das condições aplicadas na remediação eletrocinética do catalisador desativado esta apresentado na Tabela 3:

TABELA 3 – RESUMO DAS CONDIÇÕES UTILIZADAS NA REMEDIAÇÃO

<i>Experimento</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
Catalisador Desativado	1	2	2	2
Anodo	Aço Inox	Ti/Ru-Ir	Ti/Ru-Ir	Ti/Ru-Ir
Catodo	Chumbo	Aço Inox	Chumbo	Aço Inox
Eletrólito	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M	Citrato de Sódio 0,5 M	Citrato de Sódio 0,5 M
Potencial (V)	11	11	11	11
Tempo de Remediação (h)	48	48	8	48

O experimento A foi realizado com o catalisador desativado 1 e os experimentos B, C e D foram realizados com o catalisador desativado 2. Os catalisadores desativados 1 e 2 são compostos pelo mesmo material, mas coletados em datas diferentes e de lotes diferentes.

Após o procedimento de remediação eletrocinética, as amostras (desativadas e remediadas) foram encaminhadas para testes de granulometria, microscopia eletrônica de varredura, área superficial, análise termogravimétrica e térmica diferencial, teor de

metais e microtomografia de raios-X de maneira a verificar a eficiência do processo e desgaste do material.

#### 4.1.1 Análises Físicas

Os resultados dos testes de granulometria são apresentados na Figura 13:

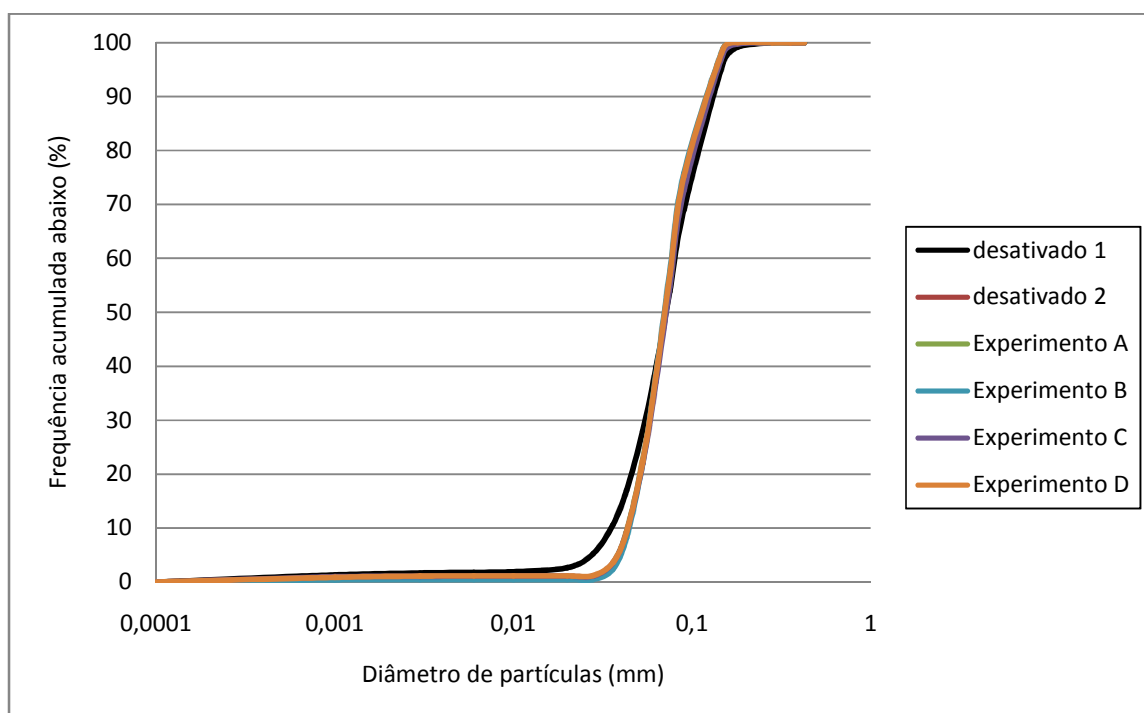


FIGURA 13 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS CATALISADORES DESATIVADOS E REMEDIADOS

A Figura 13 revela que houve pouca variação na distribuição granulométrica do material, indicada pela sobreposição das curvas. O diâmetro médio das partículas, calculado através do granulômetro CILAS, do catalisador desativado 1 foi de 65,94  $\mu\text{m}$  e do catalisador desativado 2 foi de 65,37  $\mu\text{m}$ , enquanto do catalisador remediado no Experimento A foi de 65,47  $\mu\text{m}$ , no Experimento B foi de 65,74  $\mu\text{m}$ , no Experimento C

foi de 66,62  $\mu\text{m}$  e no Experimento D foi de 65,20  $\mu\text{m}$ , resultando numa variação geral de diâmetro médio de 0,4% entre o material desativado e remediado.

#### 4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas na microscopia eletrônica de varredura são apresentadas na Figura 14, para o catalisador desativado e remediado com ácido sulfúrico no experimento A (Figura 14b) e citrato de sódio no experimento C (Figura 14c):

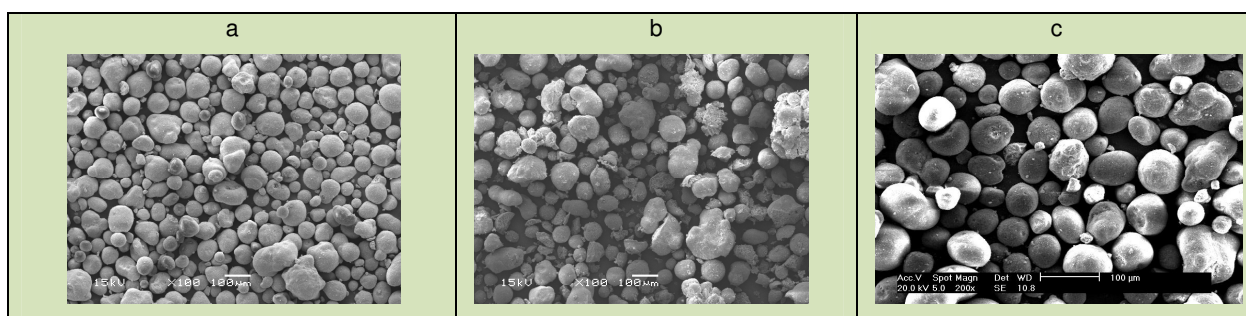


FIGURA 14 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: (A) ANTES DA REMEDIAÇÃO COM AUMENTO DE 100X, (B) APÓS A REMEDIAÇÃO NO EXPERIMENTO A COM AUMENTO DE 100X, (C) APÓS A REMEDIAÇÃO NO EXPERIMENTO C COM AUMENTO DE 200X

Pode-se observar pelas imagens que o processo de remediação eletrocinética não afetou a morfologia do material.

Aplicando-se um aumento de 3500 vezes, Figura 15, confirma-se que não há diferenças significativas na superfície das partículas entre o catalisador contaminado e remediado.

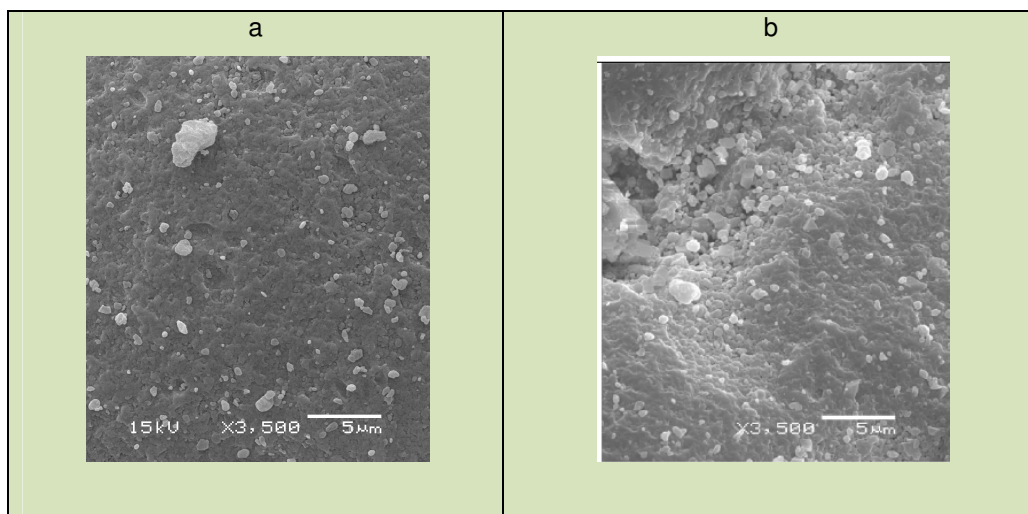


FIGURA 15 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM AUMENTO DE 3500X: (A) ANTES DA REMEDIAÇÃO E (B) APÓS A REMEDIAÇÃO NO EXPERIMENTO A

#### 4.1.3 Análise BET

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio líquido sobre os catalisadores desativados 1, 2 e remediados com ácido sulfúrico (experimentos A e B) e citrato de sódio (experimentos C e D) são mostradas nas Figuras 16, 17, 18, 19, 20 e 21, respectivamente.

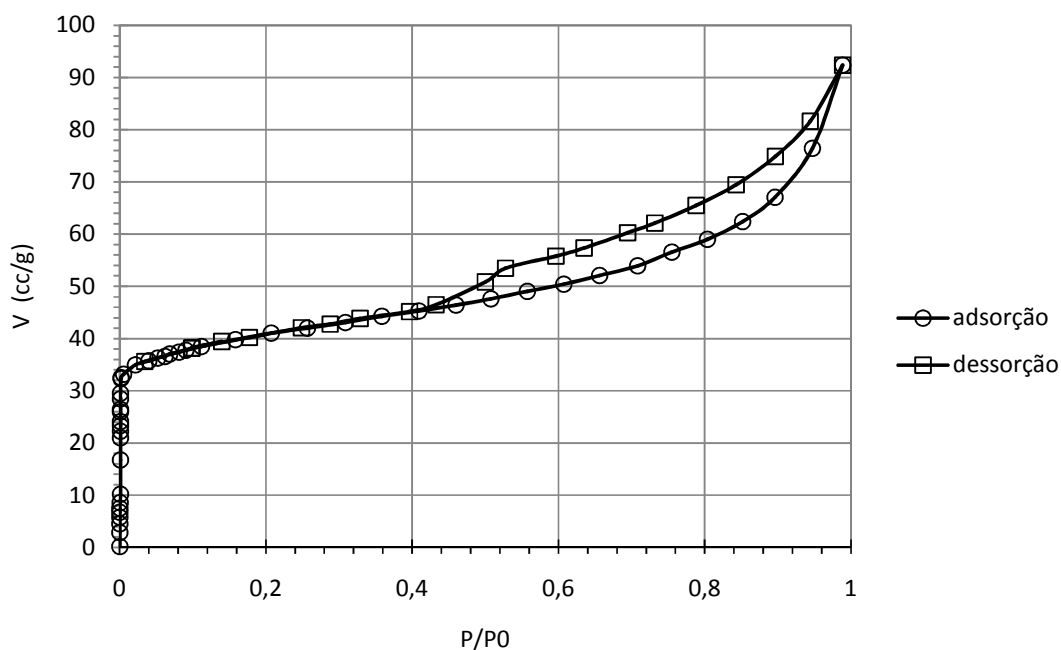


FIGURA 16 - ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO SOBRE CATALISADOR DESATIVADO 1: ○ ADSORÇÃO E □ DESSORÇÃO

As isotermas obtidas para todos os sólidos classificam-se em tipo II, segundo IUPAC, típicas de sólidos mesoporosos em que para valores baixos de pressão relativa ( $P/P_0$ ), ocorre o aumento rápido da quantidade de gás adsorvida na monocamada. A curva da isoterma é aberta e não toma a forma de uma plataforma, pois existe certa inclinação na região de pressão relativa maior, confirmando a presença de mesoporos.

Em todos os casos, a histerese é do tipo H3 indicativa da presença de microporos mais largos e principalmente de mesoporos na forma de fendas ou placas paralelas. O “loop” de histerese ocorre a pressões relativas  $P/P_0$  próximo a 0,4, comum em isotermas de  $N_2$  independente do adsorvente e da distribuição de tamanho de poro (Gregg & Sing, 1982 *apud* DANTAS, 2009). Abaixo desta pressão, o mecanismo de preenchimento é chamado de preenchimento de microporos (tamanho de poro inferior a 2 nm), para o qual não ocorre histerese. Quando o nitrogênio excede esta pressão relativa, mesoporos são preenchidos por condensação capilar (DO, 1998).

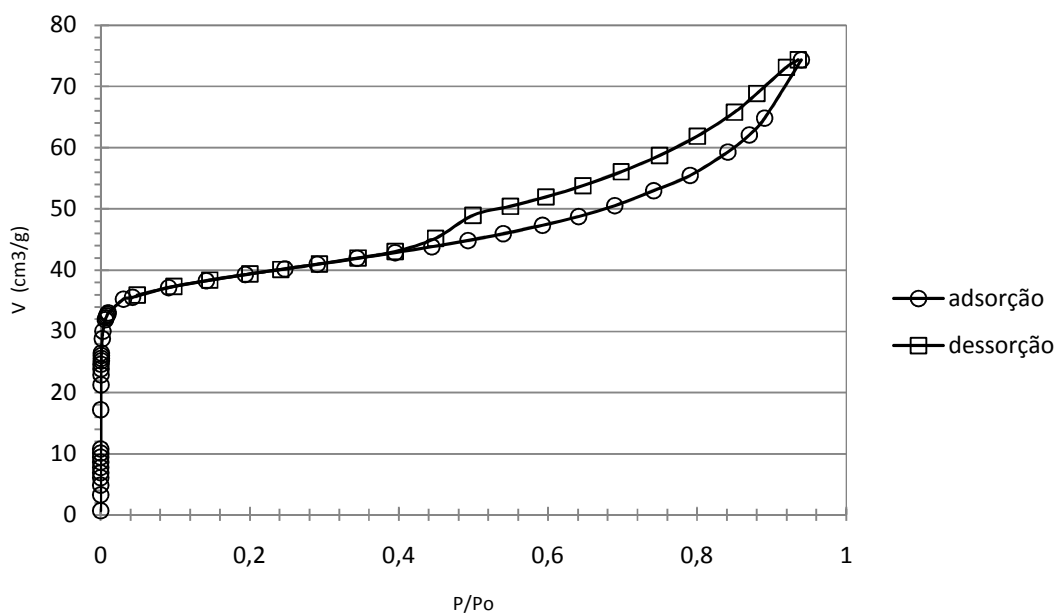


FIGURA 17 - ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO SOBRE CATALISADOR DESATIVADO 2: ○ ADSORÇÃO E □ DESSORÇÃO

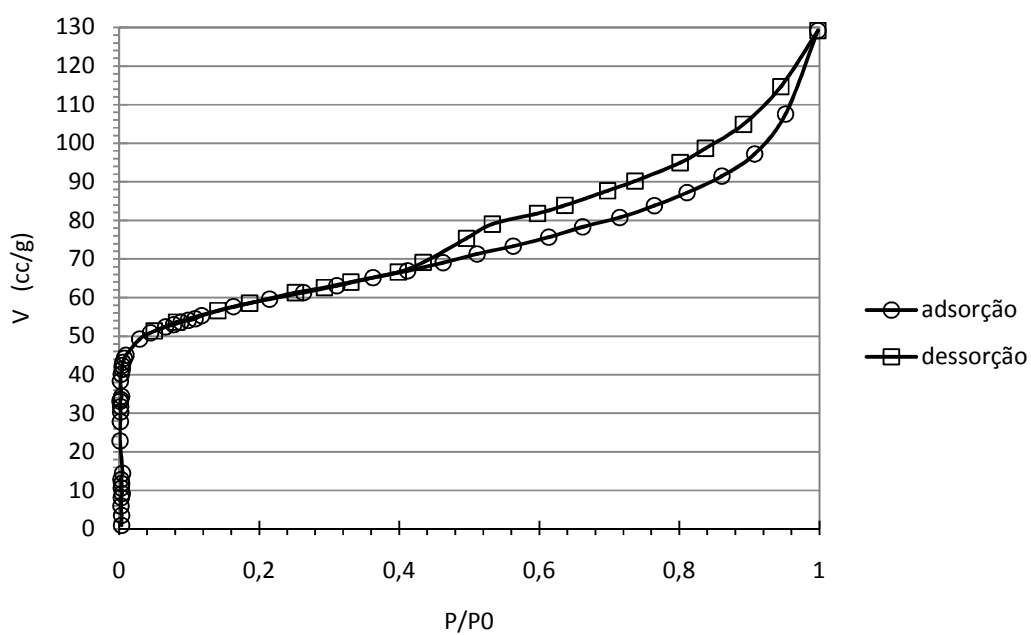


FIGURA 18 - ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO SOBRE CATALISADOR REMEDIADO COM ÁCIDO SULFÚRICO NO EXPERIMENTO A: ○ ADSORÇÃO E □ DESSORÇÃO



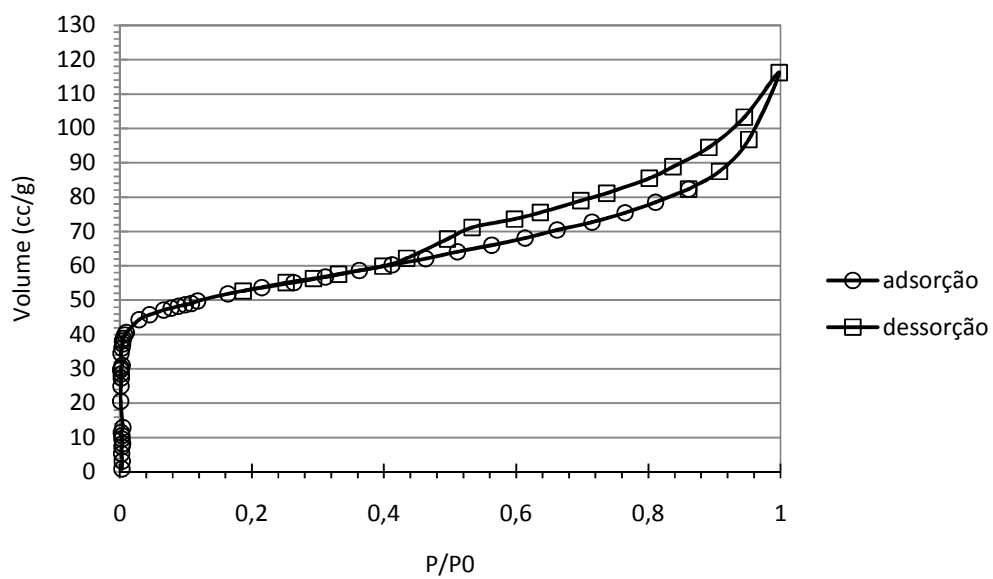


FIGURA 19 - ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO SOBRE CATALISADOR REMEDIADO COM ÁCIDO SULFÚRICO NO EXPERIMENTO B: ○ ADSORÇÃO E □ DESSORÇÃO

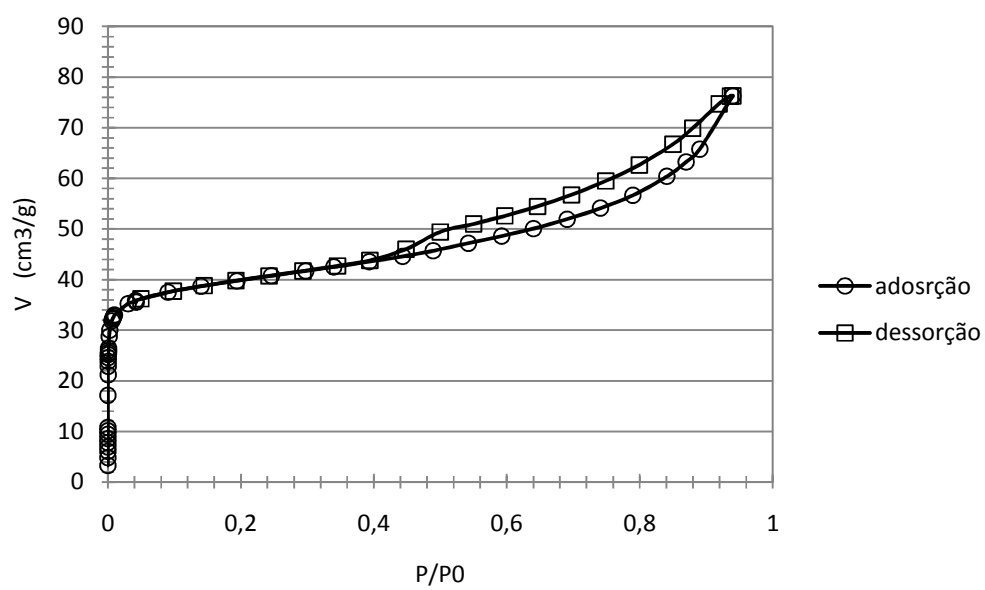


FIGURA 20 - ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO SOBRE CATALISADOR REMEDIADO COM CITRATO DE SÓDIO NO EXPERIMENTO C: ○ ADSORÇÃO E □ DESSORÇÃO

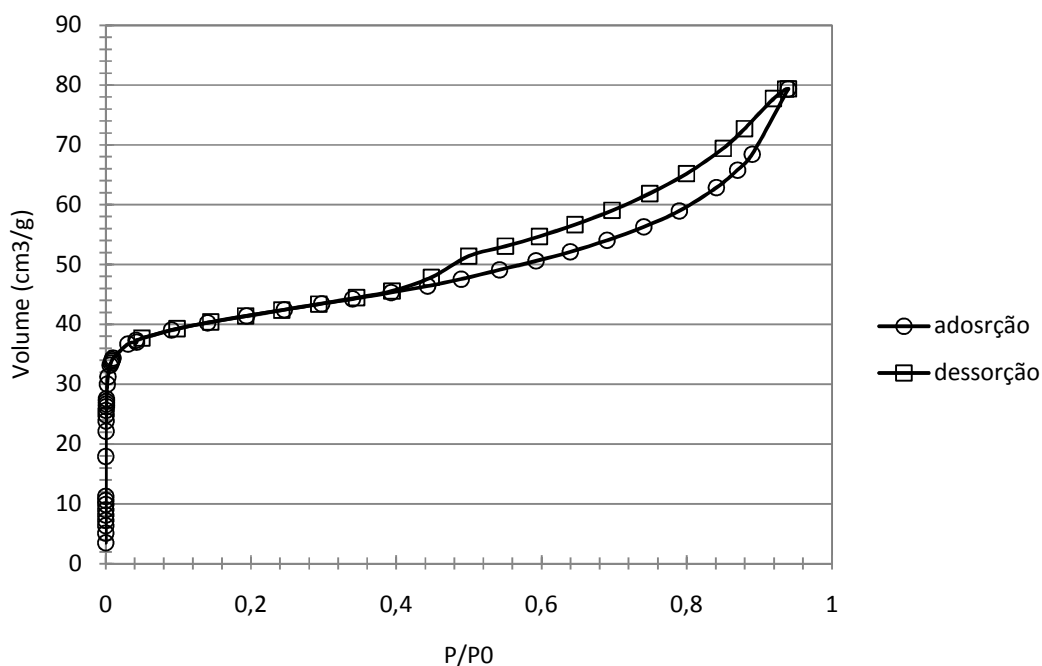


FIGURA 21 - ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO SOBRE CATALISADOR REMEDIADO COM CITRATO DE SÓDIO NO EXPERIMENTO D: ○ ADSORÇÃO E □ DESSORÇÃO

A capacidade de adsorção de  $N_2$  (volume máximo de gás adsorvido pelo material quando  $P/P_0 \cong 1$ ) teve aumentos maiores com o tratamento de remediação ácida do que com o tratamento de remediação com citrato de sódio. Ela passou de  $92,3 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  no catalisador desativado 1 para  $129,1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  no catalisador remediado com ácido sulfúrico no experimento A e de  $74,3 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  para o catalisador desativado 2, para  $116,2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  para o catalisador remediado com ácido sulfúrico no experimento B,  $76,3 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  para o catalisador remediado com citrato de sódio no experimento C e  $79,3 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  para o catalisador remediado com citrato de sódio no experimento D.

A Tabela 4 apresenta a caracterização textural dos adsorventes.

TABELA 4 – CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DOS CATALISADORES

Propriedades	Desativado 1	Remediado com ácido sulfúrico (experimento A)	Desativado 2	Remediado com ácido sulfúrico (experimento B)	Remediado com citrato de sódio (experimento C)	Remediado com citrato de sódio (experimento D)
Área superficial BET, m <sup>2</sup> /g	148,17	208,25	125,4	191,21	159,5	164,29
Área superficial externa, m <sup>2</sup> /g	47,36	100	40,08	77,20	69,91	72,01
Área microporo, m <sup>2</sup> /g	100,81	108,25	85,32	114,02	89,59	92,27
Volume microporo, cm <sup>3</sup> /g	0,02054	0,05239	0,01983	0,03701	0,02520	0,03917
Volume de poros, cm <sup>3</sup> /g	0,06134	0,08914	0,05949	0,07298	0,07733	0,06665
Diâmetro médio de poro, Å	10,66	11,98	10,72	11,68	10,91	10,82
N <sub>2</sub> - capacidade microporo <sup>*1</sup> , g N <sub>2</sub> /g	46,89	66,93	42,83	60,24	43,54	45,28
N <sub>2</sub> - capacidade total <sup>*1</sup> , g N <sub>2</sub> /g	74,58	104,34	60,06	95,80	61,63	63,46
Densidade aparente, g/cm <sup>3</sup>	1,57	1,59	1,58	1,59	1,60	1,58
Diâmetro de partícula, mm	65,94	65,47	65,37	65,73	66,62	65,2

\*<sup>1</sup> Determinadas a partir da isoterma de N<sub>2</sub>

A área superficial foi obtida através da equação de BET, a área superficial de microporos, pelo método DR (Dubinin & Radushkevich) e o volume de microporos, determinado pelo método-t (De Boer *et al*).

As capacidades de adsorção de N<sub>2</sub> em microporos foram lidas na pressão relativa de histerese  $P/P_0 \cong 0,4$ . Para fins de cálculos, a densidade do nitrogênio adsorvido foi considerada como sendo igual à densidade do nitrogênio líquido, a temperatura de 77 K: 0,808 g/cm<sup>3</sup>.

Com relação à área superficial, o processo de remediação proporcionou um aumento de área superficial tanto para os tratamentos com ácido sulfúrico quanto para os tratamentos com citrato de sódio, devido principalmente à remoção de metais, conforme mencionado por Pinto *et al* (2010). A diferença de área superficial de 148,17 m<sup>2</sup>/g do catalisador desativado 1 e 208,25 m<sup>2</sup>/g do catalisador remediado com ácido no experimento A gerou um aumento de 40,5% neste critério, enquanto a diferença de área superficial de 125,40 m<sup>2</sup>/g do catalisador desativado 2 e 159,5 m<sup>2</sup>/g do catalisador remediado com citrato no experimento C gerou um aumento de 27,2%. Para o experimento B o aumento foi de 52,5% e no experimento D foi de 31%. Para efeito de comparação, o catalisador novo apresentou área superficial de 303 m<sup>2</sup>/g.

No tratamento do experimento A (com ácido sulfúrico) houve um aumento maior da área superficial externa (111,1%) do que na interna (7,4%) do catalisador, indicando que o processo de remediação atua de forma mais ativa na superfície externa do material. O mesmo ocorreu com os demais experimentos.

Houve um aumento do volume de poros no tratamento com ácido sulfúrico no experimento A (45%), o mesmo ocorrendo com o diâmetro médio de poros (aumento de 12,4%) e com a capacidade de adsorção de nitrogênio total (aumento de 40%) e nos microporos (aumento de 98%).

Para o experimento B o aumento foi de 22,7% para o volume de poros, 9% para o diâmetro médio de poros, 59,5% na capacidade de adsorção de nitrogênio total e de 50,5% nos microporos. Da mesma forma, para o experimento C o aumento foi de 9,8% para o volume de poros, 1,8% para o diâmetro médio de poros, 2,6% na capacidade de adsorção de nitrogênio total e de 1,6% nos microporos. Finalmente, para o experimento

D, ocorreu um aumento da ordem de 12% para o volume de poros, 0,9% para o diâmetro médio de poros, 6,6% na capacidade de adsorção de nitrogênio total e de 14,5% nos microporos. Percebem-se deste modo maiores variações para os tratamentos com ácido sulfúrico nos experimentos A e B.

O diâmetro médio das partículas teve pouca variação, indicando que o processo de remediação não afeta a morfologia externa do material, como já mencionado pelas análises de MEV e distribuição granulométrica.

#### 4.1.4 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial

Conforme descrito no item de metodologia, a análise termogravimétrica e análise térmica diferencial visaram avaliar a decomposição térmica do catalisador desativado e remediado e avaliar a fragilidade do material após o processo de remediação com relação ao aquecimento. Estas análises foram realizadas apenas para o catalisador desativado 1 e remediado com ácido sulfúrico, Figuras 22 e 23, por este ser o eletrólito que poderia apresentar maior agressividade sobre o catalisador.

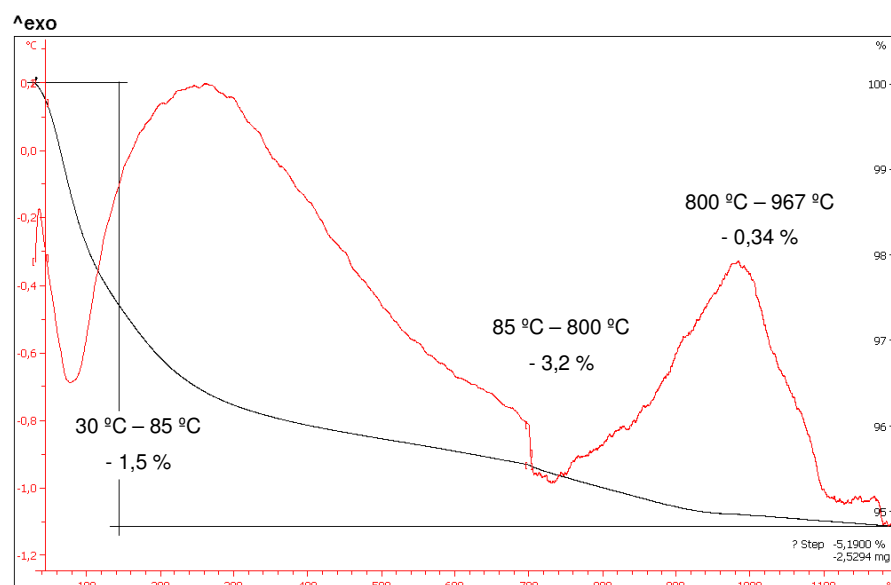


FIGURA 22 – CURVAS DE TG (EM PRETO) E DTA (EM VERMELHO) PARA O CATALISADOR DESATIVADO 1

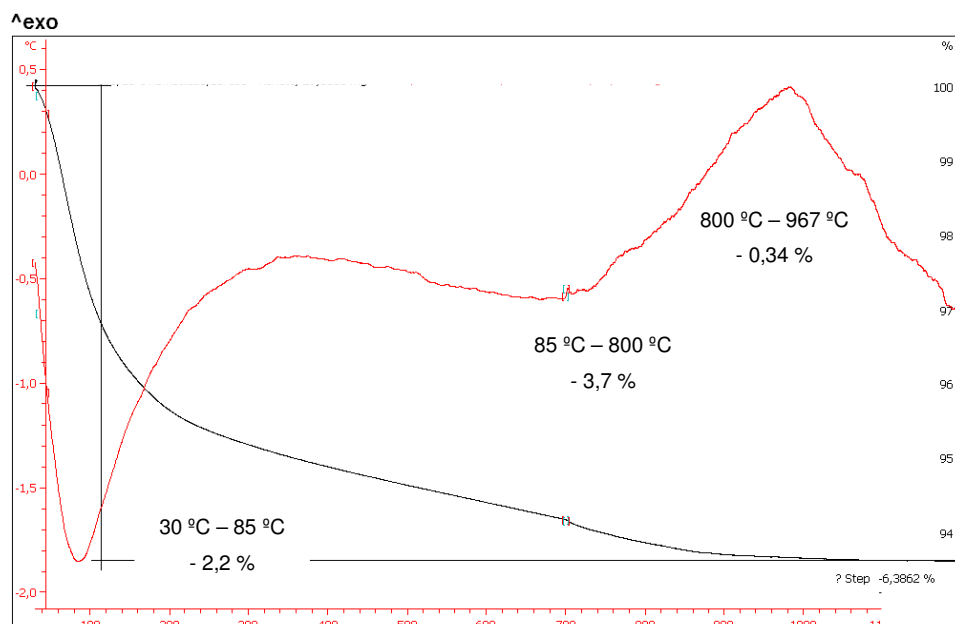


FIGURA 23 – CURVAS DE TG (EM PRETO) E DTA (EM VERMELHO) PARA O CATALISADOR REMEDIADO COM ÁCIDO SULFÚRICO

O resultado das curvas de TG/DTA indica a ocorrência de dois eventos, um sinal endotérmico com dois picos de temperatura e um sinal exotérmico com um pico de temperatura. Nas Figuras 22 e 23, o primeiro pico endotérmico ocorreu em 85 °C para as duas amostras e é atribuído à perda de moléculas de água localizadas nas cavidades da zeólita ou outras espécies voláteis que possam estar presentes. Um segundo pico endotérmico de característica ampla e não muito bem definido é mencionado pela literatura (TRIGUEIRO *et al*, 2002) entre 300 e 800 °C, usualmente relacionado à perda de grupos hidroxila que compõe a estrutura da zeólita. Para as amostras analisadas, ele ocorreu em 720 °C para o catalisador desativado e 715 °C para o catalisador remediado com ácido sulfúrico.

Um terceiro pico, desta vez exotérmico e localizado entre 1000 e 1150 °C (GONÇALVES *et al*, 2010), é atribuído ao colapso da estrutura da zeólita ou a uma reestruturação em uma nova fase, e serve como uma medida da estabilidade térmica da zeólita. Para o material desativado este pico ocorreu em 967 °C, enquanto para o material remediado com ácido sulfúrico ocorreu em 984 °C.

Assim, percebe-se que os três picos ocorreram próximos aos valores mencionados na literatura (TRIGUEIRO *et al*, 2002; GONÇALVES *et al*, 2010), não havendo mudança significativa na estabilidade térmica do material devido ao processo de remediação aplicado.

#### 4.1.5 Análise de Metais

A análise do teor de metais, principalmente níquel e vanádio, foram realizados através de fluorescência de raios-X e digestão de amostra com posterior análise de absorção atômica no líquido extraído.

Os resultados da análise do teor de metais são mostrados na Tabela 5:

TABELA 5 – RESULTADOS DA ANÁLISE DO TEOR DE METAIS

	$Al_2O_3$ (%)*	Na (%)*	$SiO_2$ (%)*	$RE_2O_3$ (%)*	$P_2O_5$ (ppm)*	Fe (%)*	Sb (ppm)*	$TiO_2$ (%)*	Ni*** (ppm)	V*** (ppm)
<b>Desativado 1</b>	43,6	0,30	50,6	2,6	11006	0,42	166	0,33	2311	1374
<b>Remediado Ácido Sulfúrico (A)</b>	40,9	0,18	49,7	0,32	3130	0,33	153	0,33	2267	949
<b>Desativado 2</b>	39,3	0,39	50,6	2,7	11600	0,77	180	0,40	2842	2001
<b>Remediado Ácido Sulfúrico (B)</b>	37,7	0,22	50,0	0,30	4000	0,49	180	0,40	2801	1779
<b>Remediado Citrato de Sódio (C)</b>	35,2	2,75	47,4	2,7	10700	0,56	180	0,40	2785	1580
<b>Remediado Citrato de Sódio (D)</b>	38,9	0,80	47,7	2,7	10850	0,56	180	0,40	2776	1417

\* resultados obtidos por fluorescência de raios-X, em base seca

\*\*\* resultados obtidos por digestão da amostra e posterior análise por absorção atômica, em base seca

Com relação ao experimento A, conforme dados da Tabela 5, houve uma redução nas quantidades presentes no catalisador para as substâncias  $Al_2O_3$ ,  $Na$ ,  $SiO_2$ ,  $Re_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $Fe$  e  $Sb$ . A quantidade de  $TiO_2$  não foi alterada. O mesmo pode ser considerado para o experimento B, com exceção do teor de  $Sb$  que permaneceu inalterado.

No caso da remediação com citrato de sódio dos experimentos C e D, ocorreu uma redução nas quantidades presentes no catalisador para as substâncias  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$  e  $Fe$ . A quantidade das substâncias  $Sb$  e  $TiO_2$  permaneceram inalteradas. O teor de  $Na$  aumentou devido ao citrato de sódio utilizado na remediação e que não foi totalmente removido pela lavagem com água. Como o sódio pode desativar a zeólita e reduzir a octanagem da gasolina, se faz necessário controlar sua presença no catalisador. Cabe salientar que as diferenças de teor de alumínio e silício após a remediação não alterou a estrutura da zeólita, conforme análises de TG/DTA realizadas. Além disso, as diferenças encontradas para estas duas substâncias estão dentro da margem de erro do equipamento de 13%.

Ressalta-se que para um dos metais de maior interesse na pesquisa, o níquel, houve pouca remoção para os quatro tratamentos, variando de 1,5 a 2,3%. Conforme citado por Pinto *et al* (2010) a mobilidade de metal no catalisador é uma característica muito importante, sendo que níquel mostra menos mobilidade do que o vanádio e mantém-se localizado no mesmo ambiente químico. O vanádio, por outro lado, sofre migração até a superfície do catalisador.

Com relação ao vanádio, o experimento A removeu 31%, seguido pelo experimento D com 29,2%, pelo experimento C com 21% e pelo experimento B com 11,1%. Verifica-se então que a quantidade de vanádio removida pelos experimentos A e D são próximas, ou seja, a remediação com citrato de sódio removeu a mesma quantidade de vanádio em um meio menos agressivo.



#### 4.1.6 Microtomografia de Raios-X

A análise de microtomografia de raios-X ilustra a remoção dos metais pesados presentes na superfície do catalisador. A Figura 24a representa o catalisador desativado 1.

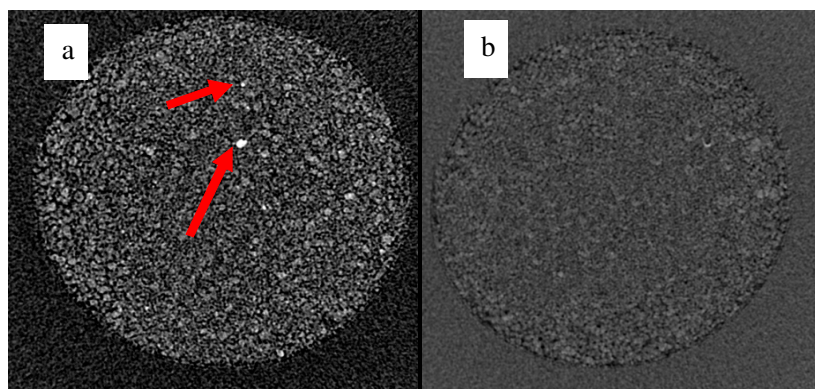


FIGURA 24 – SEÇÃO DE MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS-X  
( a - catalisador desativado 1 e b - catalisador remediado Experimento A)

As setas indicam a presença de metal nesta amostra. Possuindo maior densidade que o catalisador, o metal apresenta mais tons de cinza próximos ao branco que o resto da amostra. A Figura 24b representa uma imagem do catalisador remediado com ácido sulfúrico (experimento A). Pode-se observar a ausência de tons de cinza próximos ao branco, indicando baixa quantidade de metal.

Os resultados das análises de microtomografia de raios-X são mostrados qualitativamente na Figura 25, após a reconstrução das imagens em três dimensões e subsequente segmentação limiar em níveis de cinza. Cada lado dos cubos reconstruídos mostra 0,3 mm de comprimento.

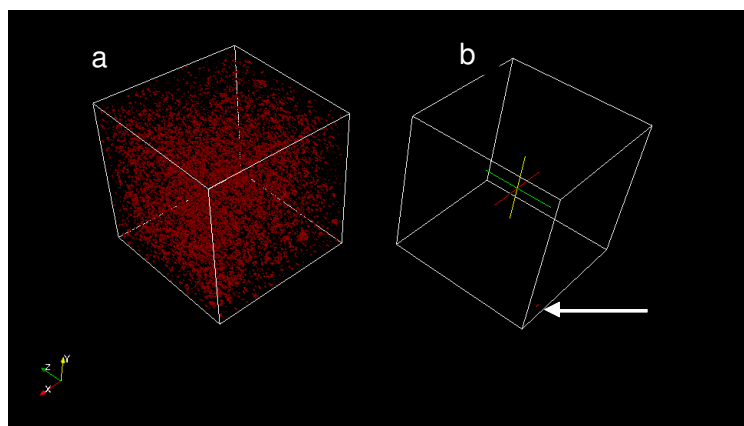


FIGURA 25 – MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS-X

(a - catalisador desativado 1 e b - catalisador remediado Experimento A)

Comparando as duas imagens na Figura 25, verifica-se que a remediação eletrocinética promoveu a remoção dos materiais de maior densidade, indicados pela cor vermelha. Na Figura 25b, a seta indica a presença de metal remanescente.

Cabe salientar que o equipamento utilizado na microtomografia de raios-X permite atingir até 1  $\mu\text{m}$  de resolução, atingindo portanto, a área superficial externa das partículas.

#### 4.1.7 Consumo Energético

O consumo energético foi calculado para cada experimento conforme eletrodos utilizados e tempo de remediação, com base no potencial aplicado e na corrente correspondente, conforme Tabela 6:

TABELA 6 – CONSUMO ENERGÉTICO PARA O PROCESSO DE REMEDIAÇÃO

<i>Experimento</i>	<i>Potencial (V)</i>	<i>Corrente (A)</i>	<i>Tempo (H)</i>	<i>Consumo Energético<sup>1</sup> (wh/Kg)</i>	<i>Custo Energético<sup>2</sup></i>	
					(R\$/t)	(U\$/t) <sup>3</sup>
A	11	1,83	48	743,26	191,69	107,48
B	11	0,21	48	85,29	21,94	12,30
C	11	0,21	8	14,21	3,66	2,05
D	11	0,20	48	81,23	20,96	11,75

1 - considerando 1,3 kg de catalisador tratado

2 - tarifa média de fornecimento de energia no mês de novembro/2011 de R\$257,29/Mwh para classe de consumo industrial (ANEEL)

3 – baseado na cotação do dólar comercial do dia 10/03/2012: 1 U\$ = R\$ 1,7835

Com base nos resultados da Tabela 6, verificou-se um baixo consumo energético específico para o catalisador recuperado para todos os experimentos. Observou-se ainda que os experimentos B, C e D consumiram aproximadamente 9 vezes menos energia que o experimento A, devido principalmente ao eletrodo de Ti/Ru-Ir utilizado e que promove menos evolução de hidrogênio e oxigênio, ou seja, diminui a ocorrência de reações paralelas e a corrente utilizada.

## 4.2 ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO

### 4.2.1 Análises Termogravimétricas Preliminares com Dióxido de Carbono

As análises termogravimétricas de adsorção de CO<sub>2</sub> foram realizadas apenas para o catalisador remediado segundo o experimento A, para verificar a viabilidade de adsorção do catalisador. Os resultados são ilustrados na Figura 26:

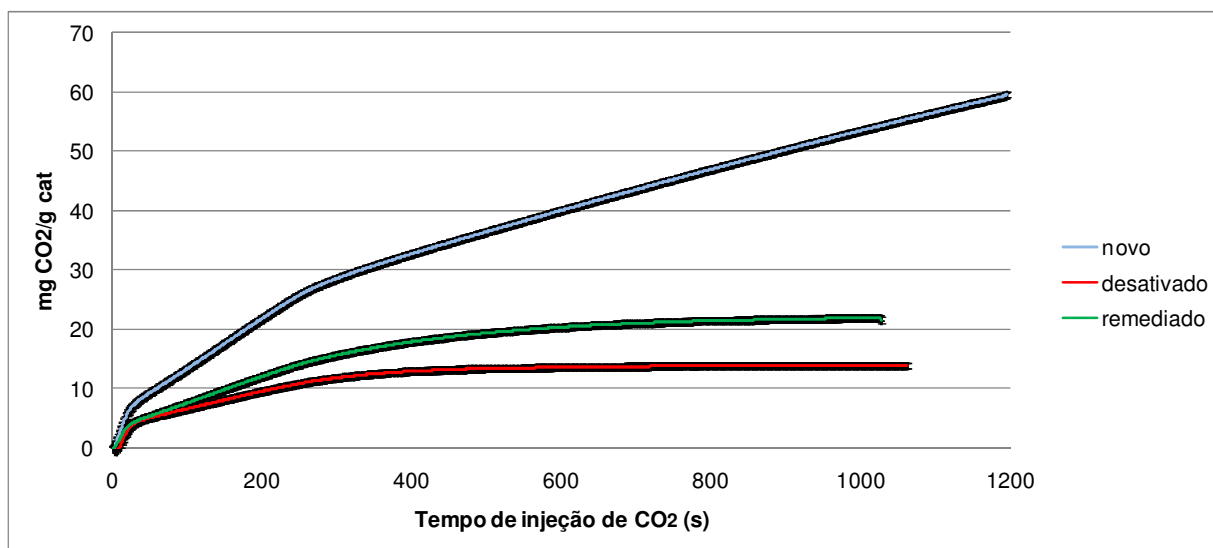


FIGURA 26 – ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> (30 °C)

Foram realizadas análises em triplicata para cada uma das amostras, resultando num desvio padrão de 3,6%. As medidas de peso foram feitas a cada 3 s, com tempo total de análise de 1100 a 1200 s. A metodologia de cálculo de incerteza é apresentada no Apêndice.

A quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvida pelo catalisador novo foi bem superior às do catalisador desativado e remediado, como esperado, devido à maior área superficial. Para o catalisador novo, a quantidade adsorvida de dióxido de carbono foi de  $59,63 \pm 1,03$  mg/g, enquanto para o catalisador desativado a quantidade adsorvida de dióxido de carbono foi de  $14,01 \pm 0,32$  mg/g e para o catalisador remediado com ácido a quantidade adsorvida de dióxido de carbono foi de  $21,62 \pm 0,50$  mg/g.

Com base nestes resultados verificou-se a viabilidade do processo de adsorção de CO<sub>2</sub> nos catalisadores remediados e procedeu-se aos testes para obtenção da isoterma de equilíbrio e adsorção em leito fixo, descritos a seguir.

#### 4.2.2 Isotermas de Equilíbrio de Adsorção

A Figura 27 mostra as isotermas de adsorção obtidas no leito através do método dinâmico, juntamente com os modelos teóricos de Langmuir, Freundlich e Toth. O material utilizado foi o do Experimento D, por apresentar melhor resultado no processo de adsorção de  $\text{CO}_2$  em leito fixo.

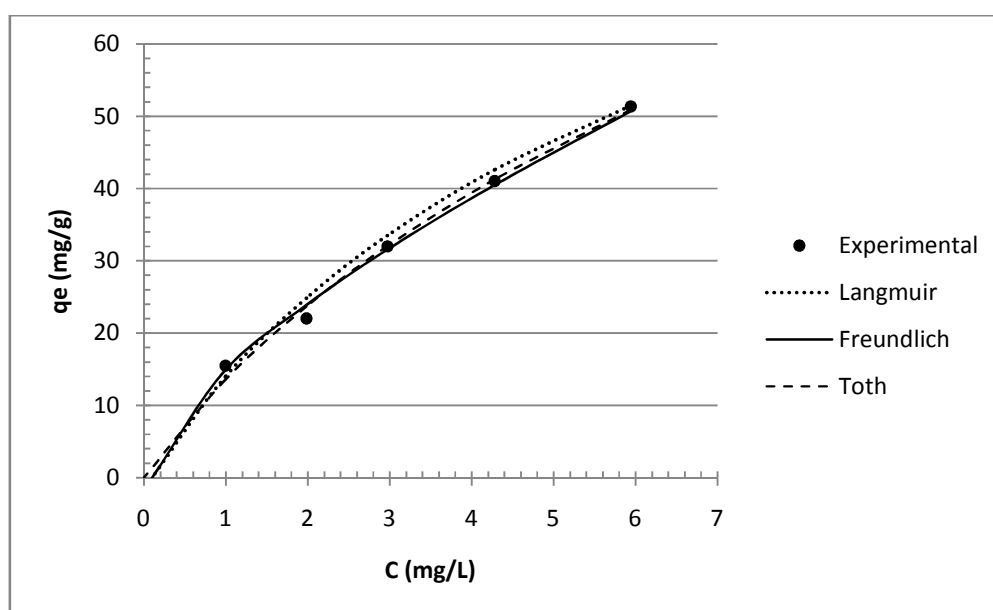


FIGURA 27 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES PREDITOS PELOS MODELOS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH E OS DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Pode-se observar que os modelos de Freundlich e de Toth se ajustam melhor aos dados experimentais quando comparado com o modelo de Langmuir, para as condições aplicadas. Os parâmetros utilizados no ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Toth encontram-se na Tabela 7.

TABELA 7 – PARÂMETROS DE LANGMUIR E FREUNDLICH OBTIDOS PELOS VALORES DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

<i>Modelos</i>	<i>Langmuir</i>	<i>Freundlich</i>	<i>Toth</i>
<i>Parâmetros</i>			
$q_m$ (mg/g)	111,11	**	106,89
$K_{eq}$ (L/mg)	0,1452	**	0,08
$K_{eq} ((mg\ g^{-1}) (L\ mg^{-1})^{1/n})$	**	14,95	**
$N$	**	1,46	0,67
$R^2$	0,8950	0,9900	0,9928
$R_L$	0,5370	**	**
SQE	14,84	4,98	6,99
%Em	5,04	2,24	4,65

Tanto o modelo de Freundlich quanto o de Toth foram adequados em representar os dados experimentais de equilíbrio do dióxido de carbono, pois apresentam um  $R^2$  maior que o modelo de Langmuir e um erro médio percentual absoluto de 2,24 % e 4,65 %, respectivamente.

Para predizer se a adsorção do componente foi favorável levou-se em consideração a forma da isoterma de Freundlich, uma vez que para valores do parâmetro  $n$  entre 1 e 10 demonstra-se a adsorção favorável (ZUIM, 2010). O valor calculado para  $R_L$  (parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir) no processo de adsorção foi menor que 1, demonstrando também que a adsorção foi favorável.

O parâmetro  $n$  incorporado ao modelo da isoterma de Freundlich também verifica a heterogeneidade energética dos sítios adsorventes, ou seja, quanto mais próximo de zero estiver o valor de  $1/n$ , mais energeticamente heterogênea é a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984), comprovando o menor ajuste da isoterma de Langmuir.

#### 4.2.3 Adsorção de Dióxido de Carbono em Coluna de Leito Fixo – Curvas de Ruptura

Os resultados dos testes de adsorção em leito fixo são mostrados a seguir. Através das Figuras 28 e 29 verificam-se os resultados obtidos pelos diferentes tratamentos de remediação aplicados ao catalisador. Os testes foram executados em triplicata, com coleta de dados a cada 10 minutos, e as barras de erros são informadas junto aos gráficos.

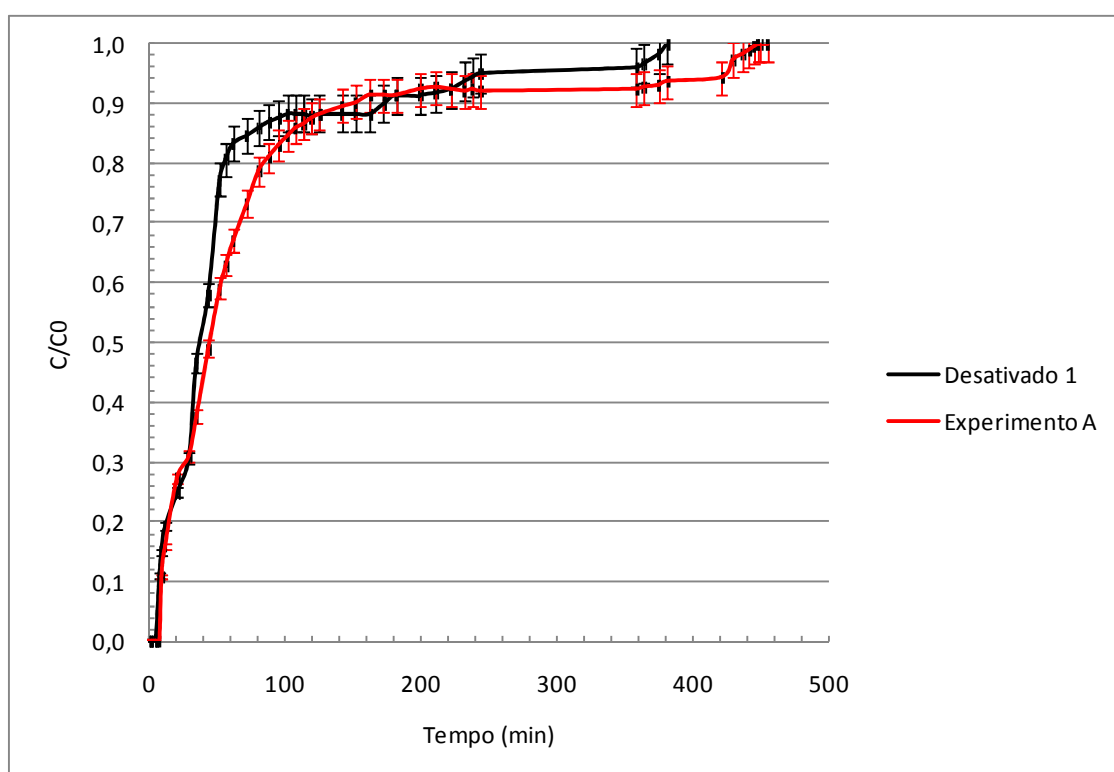


FIGURA 28 – CURVA DE RUPTURA PARA CATALISADOR DESATIVADO 1 E CATALISADOR REMEDIADO DO EXPERIMENTO A

Conforme proposto por GEANKOPLIS (1993), a concentração do adsorvato na saída da coluna aumentou rapidamente no início e metade do processo e mais lentamente quando se aproximou da capacidade máxima de adsorção. Para todas as

curvas obtidas, este aumento rápido ocorreu até  $C/Co$  de 0,85 a 0,95, seguido de uma lenta adsorção até  $C/Co = 1$ .

Observa-se na Figura 28 que as curvas do material desativado e remediado se sobrepõem em alguns pontos, enquanto na Figura 29 observa-se que a curva do experimento D se destaca das demais, indicando uma maior capacidade de adsorção.

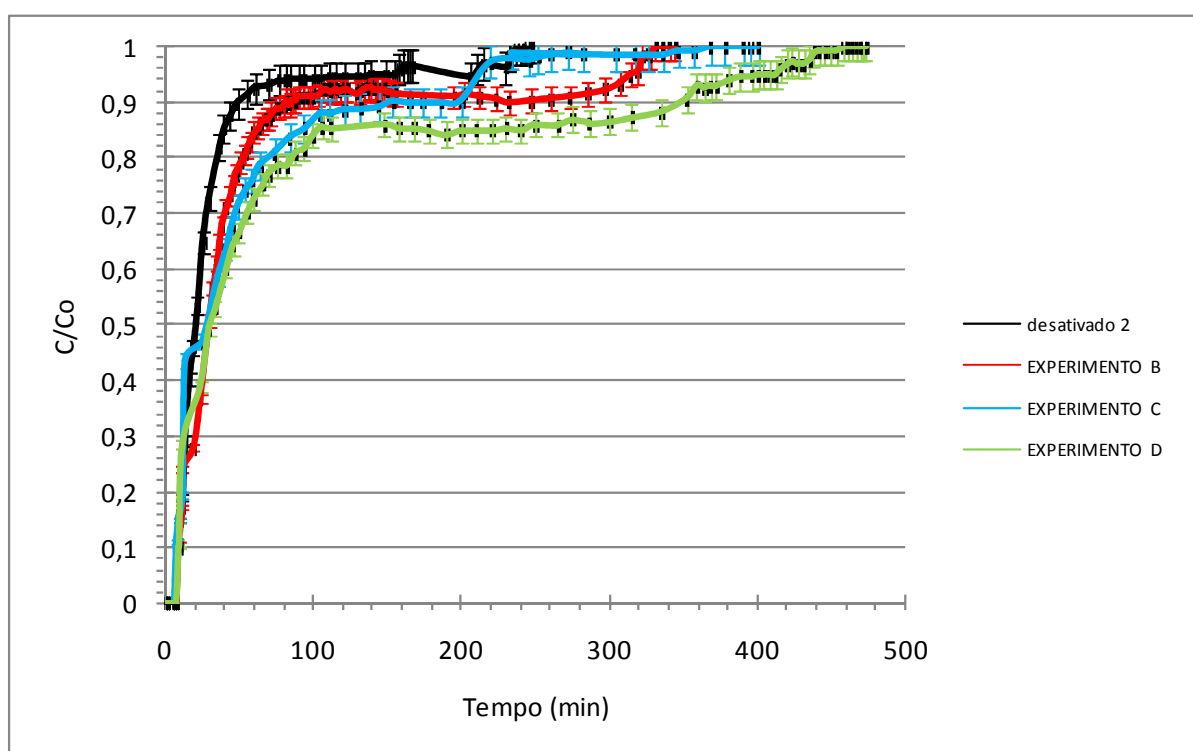


FIGURA 29 – CURVA DE RUPTURA PARA CATALISADOR DESATIVADO 2 E CATALISADOR REMEDIADO DOS EXPERIMENTOS B, C E D

Observam-se também curvas mais uniformes para os materiais remediados, possivelmente devido à menor interferência dos metais pesados presentes agora em menor quantidade na superfície do catalisador.

Em todos os casos observa-se uma maior capacidade de adsorção para os catalisadores remediados, cujos tempos estequiométricos ( $t_{st}$ ) e capacidades de equilíbrio de adsorção ( $q_e$ ) seguem apresentados na Tabela 8:



TABELA 8 – TEMPOS ESTEQUIOMÉTRICOS E CAPACIDADES DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

<i>Experimento</i>	<i>t<sub>st</sub> (min)</i>	<i>q<sub>e</sub> (mg CO<sub>2</sub>/g catalisador)</i>	<i>q<sub>e</sub> (mL CO<sub>2</sub>/g catalisador)*</i>
Desativado 1	59,77 ± 4,43	33,43 ± 1,93	16,89 ± 0,97
A	73,04 ± 4,20	42,72 ± 2,47	21,58 ± 1,25
Desativado 2	31,97 ± 1,84	17,26 ± 1,00	8,72 ± 0,51
B	53,32 ± 3,07	28,79 ± 1,66	14,54 ± 0,84
C	49,18 ± 2,84	30,79 ± 1,78	15,55 ± 0,90
D	69,60 ± 3,21	51,38 ± 2,27	25,95 ± 1,15

\* densidade do CO<sub>2</sub> a 25 °C = 1,98 mg/mL

Observa-se que os tempos estequiométricos aumentaram para os catalisadores remediados em relação aos respectivos catalisadores desativados. Lembrando que o tempo estequiométrico refere ao tempo ideal necessário para adsorver a mesma quantidade de adsorvato se a curva fosse um degrau.

Como o tempo estequiométrico reflete-se na capacidade de equilíbrio de adsorção do material, ocorreu também o aumento da adsorção de dióxido de carbono nos materiais remediados.

Comparando-se as remediações com ácido sulfúrico, experimentos A e B, para o primeiro caso houve um aumento de 27,8 % na quantidade adsorvida de CO<sub>2</sub> se comparada ao material desativado 1 e no segundo caso houve um aumento de 66,8 % na quantidade adsorvida se comparada ao material desativado 2. Percebe-se então que o eletrodo Ti/Ru-Ir utilizado no experimento B foi mais eficiente no processo de remediação que o eletrodo de aço inox utilizado no experimento A. Isto se deve ao fato de que o eletrodo de Ti/Ru-Ir reduz a perda de campo aplicado ao material devido a reações paralelas. Assim o campo elétrico efetivamente aplicado é maior.

Comparando-se as remediações com citrato de sódio, experimentos C e D, para o primeiro caso houve um aumento de 78,4% na quantidade adsorvida de CO<sub>2</sub> se comparada ao material desativado 2 e no segundo caso houve um aumento de 197,7% na quantidade adsorvida se também comparada ao material desativado 2. Em termos

de quantidade adsorvida, o adsorvente D adsorveu aproximadamente 21 mg CO<sub>2</sub>/g catalisador a mais que o experimento C, o que evidencia que o tempo de tratamento na remediação eletrocinética é de grande importância para o aumento da capacidade adsorviva do catalisador.

Finalmente, comparando-se os experimentos de remediação com ácido sulfúrico e citrato de sódio com eletrodo Ti/Ru-Ir, respectivamente experimento B e experimento D, verifica-se uma melhor adsorção de CO<sub>2</sub> no experimento D, que adsorveu 22,59 mg CO<sub>2</sub>/g catalisador a mais que o experimento B. Deste modo, os resultados levam a crer que o meio mais neutro proporcionado pelo citrato de sódio favorece a adsorção, uma vez que o dióxido de carbono tem caráter mais ácido.

Cabe salientar ainda que o meio mais neutro compensou a menor recuperação de área superficial obtida no experimento D (31%) em comparação à obtida no experimento B (51,5%), ou seja, apesar da menor recuperação de área superficial do adsorvente D ele adsorveu mais dióxido de carbono que o adsorvente B.

Deste modo, a melhor condição experimental de remediação eletrocinética utilizada foi a do experimento D, que utilizou citrato de sódio como eletrólito e eletrodo Ti/Ru-Ir como anodo, com um tempo de remediação de 48 horas. A quantidade removida de CO<sub>2</sub> neste caso foi de  $51,38 \pm 2,27$  mg CO<sub>2</sub>/g catalisador, correspondendo a um abatimento final na quantidade emitida de CO<sub>2</sub> de 1.290 pessoas no Brasil durante um ano.

A Tabela 9 sumariza as capacidades de adsorção de CO<sub>2</sub> em alguns sólidos reportados na literatura e nos avaliados neste trabalho.

A Tabela 9 indica a capacidade adsorviva de vários materiais em relação ao dióxido de carbono. Cabe lembrar que os materiais citados acima são virgens, sem uso, com exceção dos catalisadores desativados de FCC. Observou-se que a capacidade de adsorção do catalisador de FCC remediado com citrato de sódio é compatível com a de cinza leve funcionalizada com amina, da zeólita CaY78 e do Carvão ativado Norit RBL.

TABELA 9 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> PARA ALGUNS SÓLIDOS REPORTADOS NA LITERATURA E PARA ESTE TRABALHO

<i>Adsorvente</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Pressão (bar)</i>	<i>Capacidade de Adsorção (mg/g)</i>	<i>Referência</i>
Zeólita 13X	25	1,01	158	DANTAS, 2009
Carvão ativado Norit R2030	28	1,01	150	DANTAS, 2009
Zeólita 13X	20	1,01	77,9	ZHANG <i>et al</i> , 2010
Carvão ativado Norit RBI	25	1,01	66	ZHANG <i>et al</i> , 2010
Estrutura organo- metálica (IRMF-1)	25	1,01	84,5	ZHANG <i>et al</i> , 2010
Cinza leve funcionalizada com amina	25	1,01	4 – 40	Arenillas <i>et al</i> , 2005 <i>apud</i> Dantas, 2009
Zeólita NaY	25	1,01	92,4	CHOI <i>et al</i> , 2009
Zeólita CaY40	25	1,01	79,2	CHOI <i>et al</i> , 2009
Zeólita CaY78	25	1,01	57,2	CHOI <i>et al</i> , 2009
Catalisador de FCC desativado remediado com citrato de sódio (Zeólita Y)	25	1,01	51,4	Este trabalho
Catalisador de FCC desativado remediado com ácido sulfúrico (Zeólita Y)	25	1,01	28,8	Este trabalho

No entanto, a capacidade de adsorção do de FCC remediado com citrato de sódio é cerca de 3 vezes menor que a da zeólita 13X estudada por Dantas (2009) e 1,5 vez menor que a zeólita 13X estudada por ZHANG *et al* (2010). Este fato já era

esperado devido à presença de maiores diâmetro e volume de poros na zeólita 13X (CHOI *et al*, 2009).

#### 4.3 ATIVIDADE CATALÍTICA

A seguir são apresentados os gráficos resultantes dos testes de conversão de gasóleo em moléculas menores como etileno, propileno, GLP e gasolina, além de coque, LCO e produtos de fundo, que são considerados perdas de processo. Nestes testes foram utilizados o catalisador desativado 1 e o catalisador tratado no experimento A, com uma relação catalisador/óleo variando de 4% a 9%.

Não foram realizados testes para o catalisador novo uma vez que o interesse da pesquisa é o aumento de produtividade do catalisador desativado, ou seja, o quanto o catalisador remediado melhora o craqueamento do óleo em relação ao catalisador de desativado. Além disso, o que domina a atividade e seletividade da unidade comercial é justamente o catalisador desativado, que está em muito maior quantidade que o catalisador virgem.

Os testes de conversão nos catalisadores desativado 1 e remediado do experimento A são apresentados na Figura 30, sendo que as barras de erros representam o desvio padrão de três réplicas.

Em termos de atividade (Figura 30), as amostras de catalisador remediado se mostraram mais ativas que o catalisador desativado correspondente, uma vez que para uma mesma relação catalisador/óleo obtém-se uma maior conversão de produto.

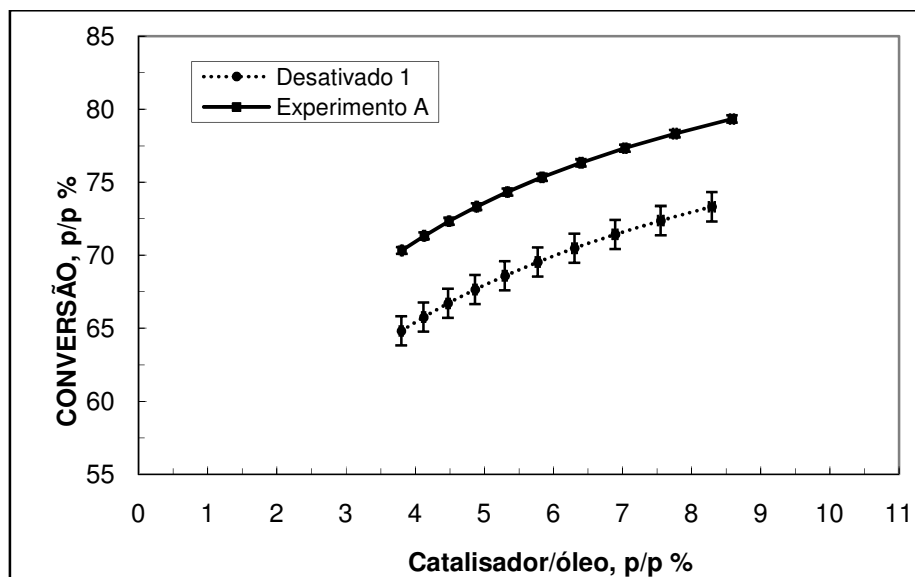


FIGURA 30 – CONVERSÃO GLOBAL DE GASÓLEO UTILIZANDO DIFERENTES QUANTIDADES DE CATALISADORES DESATIVADO 1 E REMEDIADO A

As diferentes seletividades apresentadas pelo catalisador após o tratamento de remediação do Experimento A são apresentadas nas Figuras 31 a 37, sendo que as barras de erros representam o desvio padrão de três réplicas.

Em termos de seletividade a coque (Figura 31), o estudo mostrou que as amostras remediadas tiveram mesma seletividade que o catalisador desativado, indicando que a perda de óleo devido à geração de coque não é aumentada pelo tratamento de remediação, conforme esperado.

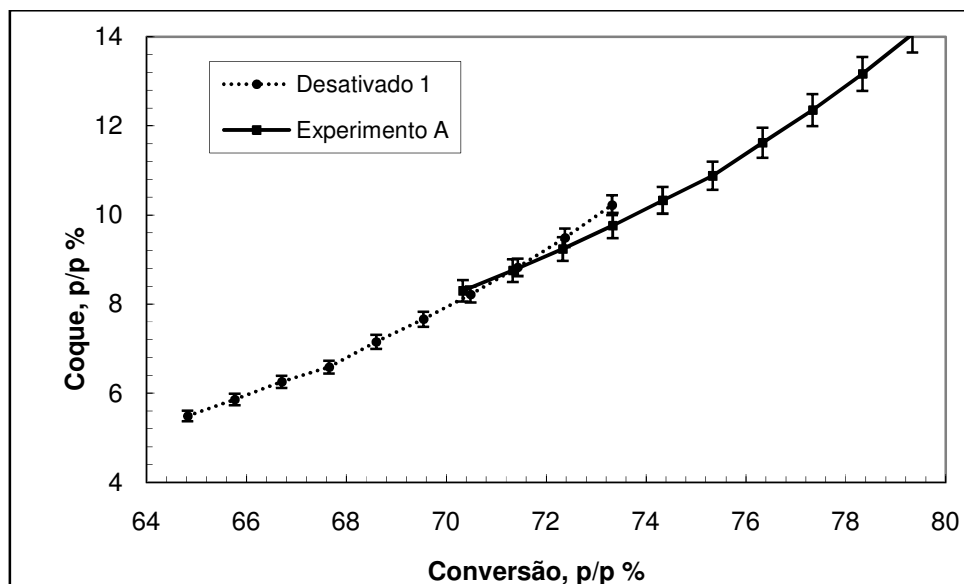


FIGURA 31 - TESTES DE CONVERSÃO DE GASÓLEO EM MOLÉCULAS MENORES – SELETIVIDADE A COQUE

O mesmo pode ser observado para a seletividade a produtos de fundo (Figura 32) e ciclo de óleos leves (Figura 33), em que as amostras remediadas tiveram mesma seletividade que o catalisador desativado.

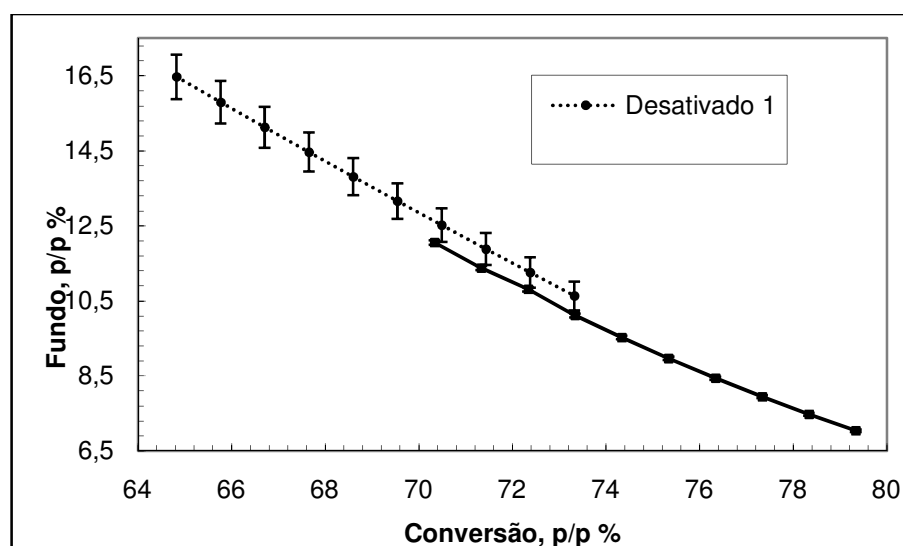


FIGURA 32 - TESTES DE CONVERSÃO DE GASÓLEO EM MOLÉCULAS MENORES – SELETIVIDADE A PRODUTOS DE FUNDO

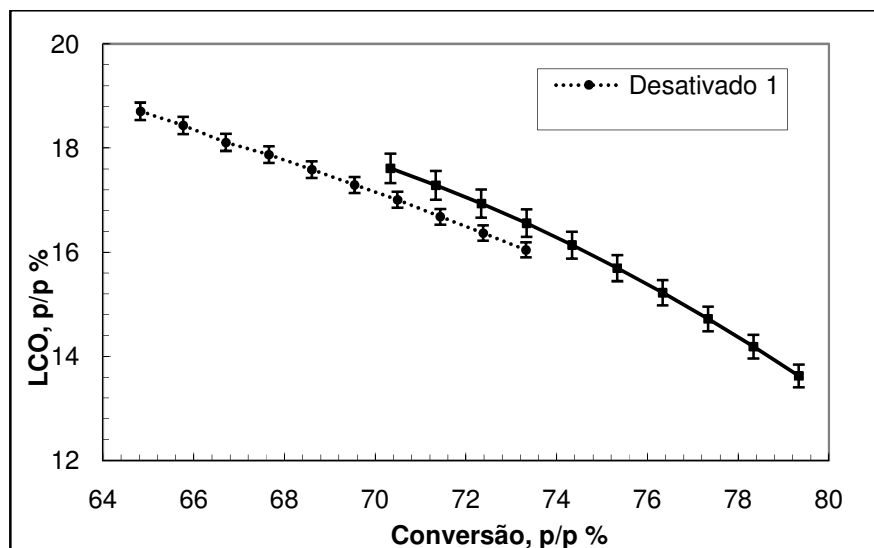


FIGURA 33 - TESTES DE CONVERSÃO DE GASÓLEO EM MOLÉCULAS MENORES – SELETIVIDADE A LCO

Com relação ao rendimento a produtos, a Figura 34 indica uma menor conversão em gasolina para o material remediado em relação ao desativado. Ou seja, a remediação ácida não favoreceu a produção de gasolina, principalmente pelo fato do aditivo incorporado ao catalisador original favorecer a produção de hidrocarbonetos leves.

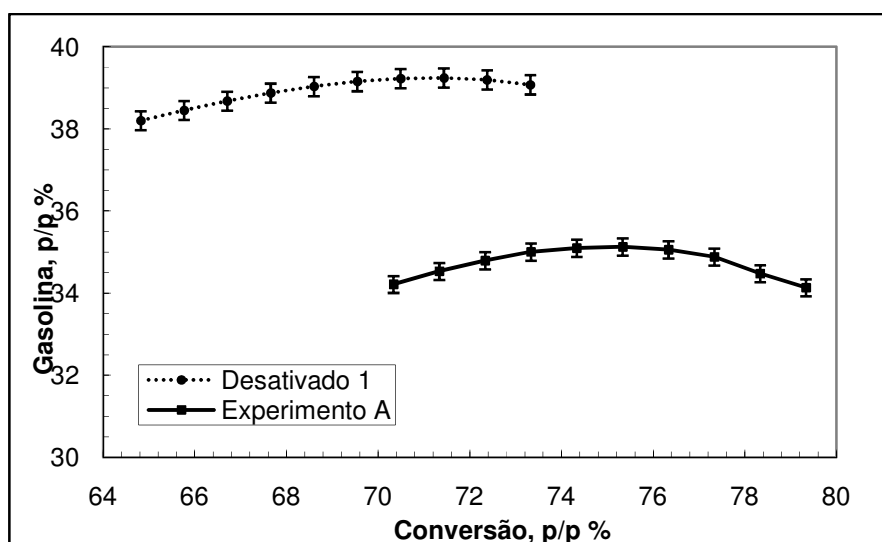


FIGURA 34 - TESTES DE CONVERSÃO DE GASÓLEO EM MOLÉCULAS MENORES – SELETIVIDADE A GASOLINA

Já para a conversão em GLP (Figura 35), propileno (Figura 36) e etileno (Figura 37), verificou-se uma tendência ao aumento de rendimento, em torno de 6% para GLP e propileno e de 2,5% para o etileno.

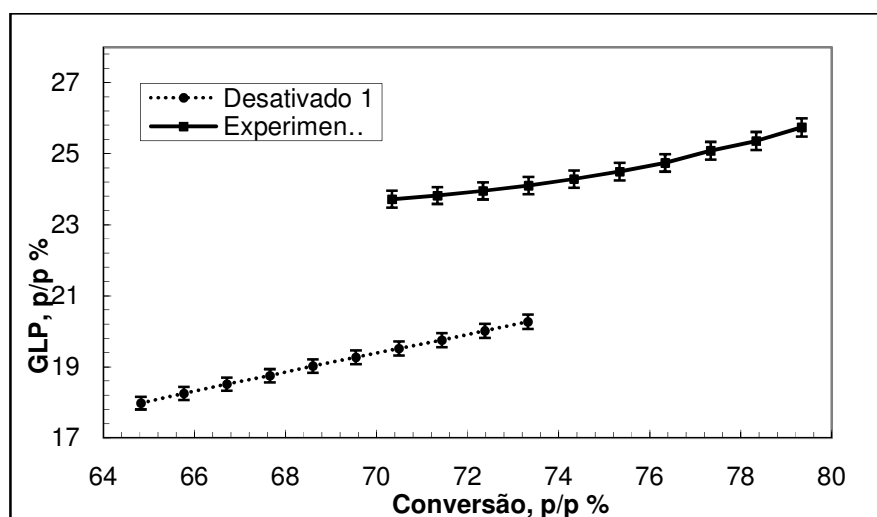


FIGURA 35 - TESTES DE CONVERSÃO DE GASÓLEO EM MOLÉCULAS MENORES – SELETIVIDADE A GLP

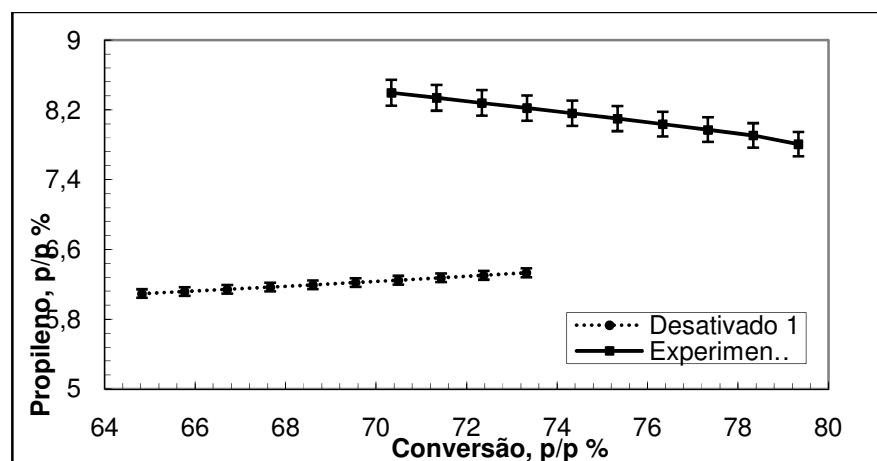


FIGURA 36 - TESTES DE CONVERSÃO DE GASÓLEO EM MOLÉCULAS MENORES – SELETIVIDADE A PROPILENO



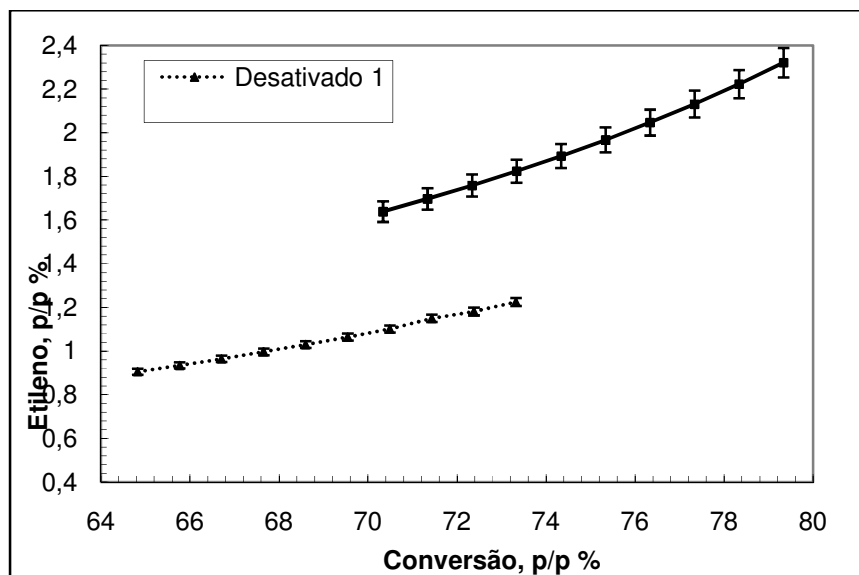


FIGURA 37 - TESTES DE CONVERSÃO DE GASÓLEO EM MOLÉCULAS MENORES – SELETIVIDADE A ETILENO

Desta maneira, pode-se destacar uma maior seletividade dos catalisadores remediados para formação de olefinas leves (propileno e eteno), o que pode ser explicado pela presença de um aditivo químico no catalisador original que favorece a produção de olefinas leves, conforme informado pela unidade usuária do material, ou seja, a remediação ácida não alterou o funcionamento do aditivo.

Percebe-se então que a remediação eletrocinética com ácido sulfúrico (experimento A) apresenta uma tendência à recuperação da atividade catalítica do material.

Algumas hipóteses podem ser levantadas para a recuperação parcial do poder de catálise apresentado acima. Como citado no capítulo de Revisão, a atividade catalítica está associada a uma alta área superficial e capacidade de adsorção do material poroso, à presença de sítios ativos específicos e a uma rede de canais neste material com tamanho e cavidades compatíveis com o fluido a ser trabalhado, conferindo diferentes tipos de seletividade de forma, de reagente e de produto.

Deste modo, através da técnica de remediação eletrocinética empregada recuperou-se parte da área superficial do catalisador, com desobstrução de canais e cavidades, fazendo com que a difusão da fração mais pesada do hidrocarboneto dentro

dos poros se tornasse mais fácil e proporcionando contato suficiente para que ocorresse a catálise.

Aliado a este fato a variação da acidez do sólido também pode ter aumentado a atividade catalítica do material poroso. Uma das técnicas mais comuns para se avaliar a natureza da acidez em sólidos porosos é a espectroscopia de infravermelho, que será realizada em trabalhos futuros para a avaliação dos catalisadores remediados.

## 5. CONCLUSÃO

Através da metodologia empregada, foram tratadas por remediação eletrocinética amostras de catalisador desativado de FCC variando a composição dos eletrodos, a composição dos eletrólitos e o tempo de execução do experimento. Em seguida, o material remediado foi utilizado em uma coluna de leito fixo para avaliar sua curva de ruptura em relação à capacidade adsortiva de dióxido de carbono. O catalisador remediado também foi avaliado quanto uma possível recuperação de seu poder de catálise de petróleo.

As principais conclusões deste estudo foram:

- a) Com relação à remoção do metal vanádio, a remediação com ácido sulfúrico proporcionou um melhor resultado do que a remediação com citrato de sódio. Para os dois casos, o teor do metal níquel sofreu pouca alteração.
- b) A remediação também resultou na remoção de pequenas quantidades de alumínio e sílica (da faixa de erro da técnica de FRX), componentes base da zeólita, mas que não comprometeram a estrutura do material. Isto foi verificado através dos testes de granulometria a laser, diâmetro médio e microscopia eletrônica de varredura. Os dois primeiros testes demonstraram pouca alteração no tamanho das partículas do catalisador e as imagens de MEV permitiram visualizar a manutenção da morfologia do material. A análise térmica diferencial também mostrou que a remediação eletrocinética não afetou a estabilidade térmica do material.
- c) A análise de microtomografia de raios-X permitiu obter uma imagem que evidencia a remoção dos metais presentes na superfície externa das partículas de catalisador. Confirmou-se que o transporte de massa superficial é favorecido se comparado ao transporte de massa do interior dos poros.

- d) O transporte de massa superficial também ficou evidenciado na análise de área superficial (BET) dos catalisadores desativado e remediado. A remediação promoveu o aumento da área superficial como um todo, mas a recuperação da área superficial externa foi quatro vezes maior do que a área superficial dos microporos, considerando a remediação ácida do experimento A. Verificou-se também que esta remediação, realizada por um período de 48 horas, proporcionou uma recuperação de área superficial 1,5 vezes maior que a remediação com citrato de sódio que foi realizada em 8 horas.
- e) A maior recuperação de área superficial não implicou numa maior capacidade de adsorção de dióxido de carbono, obtida através das curvas de ruptura para a adsorção deste gás. Apesar da menor recuperação de área superficial da remediação com citrato de sódio, esta resultou em uma melhor adsorção de dióxido de carbono se comparada à remediação ácida nas mesmas condições.
- f) A remediação eletrocinética com o anodo de Ti/IrRu promoveu uma melhor adsorção de CO<sub>2</sub> sobre o catalisador que o anodo de aço inox empregado nas remediações ácidas, devido ao alto sobrepotencial para reação de oxidação do oxigênio proporcionado pelo Ti, favorecendo o processo de remediação.
- g) Os experimentos C e D demonstraram a clara dependência do tempo de remediação nos resultados de remoção de metais e capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>.
- h) Comparando-se o resultado de adsorção de dióxido de carbono do experimento D com valores mencionados na literatura, tem-se um resultado comparável com o de outros adsorventes.
- i) Com relação aos testes realizados de conversão de gasóleo em moléculas menores como etileno, propileno, GLP e gasolina, além de coque, LCO e produtos de fundo, observou-se que a remediação ácida do experimento A

promoveu uma recuperação da atividade catalítica do material, aumentando a atividade do catalisador e sua seletividade para olefinas leves.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Estudar a influência dos diferentes parâmetros de processo sobre os resultados obtidos, como vazão do eletrólito, campo elétrico aplicado e temperatura do processo.
- b) Realizar o estudo cinético do processo, incluindo a relação entre densidade de corrente de processo, tempo de processamento e vazão de eletrólito.
- c) Avaliar a eficiência do processo de remediação para outros metais pesados ainda não estudados.
- d) Caracterizar o catalisador, após a remediação, utilizando técnica de microtomografia digital para verificar a distribuição de metais em sua estrutura.
- e) Correlacionar a eficiência do processo de remediação com relação à área superficial ainda ativa do catalisador.
- f) Modelar o processo de remediação eletrocinética buscando uma compreensão aprofundada do processo.
- g) Estudar o aproveitamento dos metais retirados do catalisador.
- h) Avaliar a atividade catalítica do material remediado com citrato de sódio.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACAR, Y. B.; GALE, R. J.; ALSHAWABKEH, A. N.; MARKS, R. E. ; PUPPALA, S.; BRICKA, M.; PARKER, R. Electrokinetic remediation : basics and technology status. **Journal of hazardous materials**, v. 40, n.2, p.117-137, 1995.

ACAR, Y. B.; PUPPALA, S. K.; ALSHAWABKEH, A. N.; GALE, R. J.; BRICKA, M..Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil. **Journal of materials**, v.55, n.1-3, p.203-220, 1997.

AFONSO, J. C. **Processamento de Catalisadores Industriais**. Rio de Janeiro: Departamento de Química Analítica – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1990.

AFONSO, J. C.; AGUIAR, R. M.; SILVA, G. C. O problema do descarte de catalisadores industriais de hidrotratamento. **Boletim Técnico Petrobras**, Rio de Janeiro, v. (3/4), p.325 – 333, julho/dezembro, 2003.

ALSHAWABKEH AN, ACAR YB. **Removal of Contaminants from Soils by Electrokinetics-a Theoretical Treatise**. J ENVIRON SCI HEAL A: (7) 1835-1861 1992.

AMGARTEN, D.R.. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

BANSAL, R.C. ; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Taylor e Francis Group – Boca Raton-Flórida – USA-2005.

BAPTISTA, A. **Avaliação do potencial de recuperação de metais de catalisadores equilibrados através da técnica de remediação eletrocinética**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2005.

BAUP, S.; JAFFRE, C.; WOLBERT D.; LAPLANCHE, A. **Adsorption of Pesticides onto Activated Carbon: Determination of Surface Diffusivities Using Simple Batch Experiments**. Adsorption 6,219-228,2000.

BISWAS, J., MAXWELL, I.E. Recent Process and Catalyst Related Developments in Fluid Catalytic. **Applied Catalysis**, v. 63, n.2, p.197-258, 1990.

BOND, G. C. **Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications**, 2.ed, Oxford: Clarendon, 1987.

BORGES, L.D.. **Preparação, caracterização e atividade catalítica de zeólitas Y desaluminizadas: investigação das interações fluido-sólido**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G; COMITÊ, A.; FELICE, R.; FIRPO, R. **CO<sub>2</sub> removal from a gas stream by membrane contactor**. Separation and Purification Technology, n. 59, 2008, p. 85–90.

CARDOSO, L. C. **Petróleo do poço ao posto**. Rio de Janeiro: Qualitymark, 2005.

CAVALCANTE JR., C. L. **Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial**. Tese submetida ao concurso público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFC – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, **1998**

CHEN, H. L.; TSENG, Y. S.; HSU, K. C. **Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars**. Cement & Concrete Composites, v. 26, n. 6, pp. 657-664, 2003.

CHEREMISINOFF, N.P.; CHEREMISINOFF, P.N. **Process and pollution control equipment**. PTR Prentice Hall, Inc, New Jersey, 1993.

CHOI, S.; DRESE, J.H.; JONES, C. W.. **Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources**. ChemSusChem, v. 2, pp. 796-854, 2009.



COELHO, H. M. G., SIMÕES, G. F., LANGE L. C., FERREIRA C. F. A. **Transporte de Contaminantes em Meios Porosos Saturados**, 1987. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), PUC – RIO, Rio de Janeiro, 1987.

CORDEIRO, J. **Seqüestro e Armazenamento de Carbono**. Disponível em: <http://www.greenpeace.org/brasil/greenpeace-brasil-clima/noticias/revolu-o-energetica-mostra-o-2/seqeestro-e-armazenamento-de-c>. Acesso em 02.04.2008.

COSTA, Ruth Isabel Tomaz Morais da. **Utilização de catalisadores de *cracking* catalítico na despolimerização do poli(metacrilato de metilo)**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica). Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2009.

CREPLIVE, M.. **Remoção de vanádio a partir de catalisadores Termodinamicamente estáveis**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2008.

CRUYWAGEN, J. J.; ROHWER, E. A. & WESSELS, G. F. S. **Molybdenum (VI) complex formation – 8. Equilibria and thermodynamic quantities for the reactions with citrate**. *Polyedron*. 14: 3481, 1995.

DANTAS, T.L.P. **Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão**. Tese. (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2009.

DENISOV, G.; HICKS, R. E.; PROBSTEIN, R. F. **On the kinetics of charged contaminant removal from soils using electric fields**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 178, n.1, p.309-323, 1996.

DESCAMPS, C.; BOUALLOUA, C.; KANNICHE, M. **Efficiency of an Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) power plant including CO<sub>2</sub> removal**. *Energy*, n. 33, 2008, p. 874–881.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. Imperial College Press, vol. 2, London, 1998.

EL-SHAKRE, M. E.; SALEH M. M. ; EL-ANADOULI B. E. ; ATEYA B. G. **Applications of porous flow-through electrodes. V. Electrowinning of zinc from flowing alkaline zincates at pecked-bed electrodes.** Journal Electrochemistry Society, v. 141, n. 2, p. 441-447, 1994.

EPA - Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response. Recent Developments for in Situ Treatment of Metal Contaminated Soil, 1997.

ESPARTA, A. R. J.; MOREIRA, J. R. . **Principais conclusões do terceiro relatório de avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima.** In: IX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENERGIA, 2002, Rio de Janeiro.

FDBS - Fundação Brasileira para o Desenvolvimento Sustentável. **O sequestro de CO<sub>2</sub> e o custo de reflorestamento com *Eucalyptus spp* e *Pinus spp* no Brasil.** Workshop, 1994.

FERNADES, R.L.; FERREIRA, J.P.. **Estudos dos efeitos da remediação eletrocinética em solos contaminados por hidrocarbonetos.** Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

FORZATTI, P; LIETTI, L. **Catalyst deactivation.** Catalyst Today, 52, p. 165-181, 1999.

GEANKOPOLIS, C.J. **Transport processes and Unit Operations**, 3ª edição, New Jersey: Prentice-Hall, 1993.

GUARACHO, V.V. **Remediação eletrocinética de chumbo e níquel em solos de landfarming de refinaria.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2005.

GONÇALVES, M.L.A; VIEIRA, M.D.; MOTA, D.A.P.; CERQUEIRA, W.P.; TEIXEIRA, A.R.F.. **Differential thermal analysis of a zeolite Y crystalline structure in a catalyst.** J Therm Anal Calorim, published online: 05 January 2010.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, surface area and Porosity**, 2nd ed., London, Academic Press, 1982.

GUINET, M., Ribeiro, F. (2004). *Zeólitos – Um nanomundo ao serviço da catálise*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.

HOFFMAN, S.. **Snowball Earth**. Scientific American Magazine. January 2000.

HUMPHREY, J.; KELLER, G.E.II. **Separation Process Technology**, Mc Graw Hill, 1997.

HWANGA, H.T; HARALE , A.; LIU, P. K. T; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. T. **A membrane-based reactive separation system for CO<sub>2</sub> removal in a life support system**. Journal of Membrane Science, n. 315, 2008, p. 116–124.

IRYODA, K.I. **Estudo da influência da caolinita na remediação eletrocinética em solo contaminado com chumbo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2008.

LISBOA, D.O.; FAGUNDES, R.C; LIMA, Y.S. **Avaliação da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> em zeólitas 13X e 5A através do Método Gravimétrico**. SEPA- Seminário Estudantil de Produção Acadêmica, V.10, n.1, 2006.

LIU, X; ZHOU, L; FU, X; SUN, YU; SU, W; ZHOU, Y. **Adsorption and regeneration study of the mesoporous adsorbent SBA-15 adapted to the capture/separation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>**. Chemical Engineering Science, n. 62, 2007, p. 1101-1110.

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético). Universidade Federal do Rio de Janeiro/ COPPE, Rio de Janeiro, RJ, 2001.

MARLAND, G.; BODEN, T.; ANDRES, B. **A compendium of data on global change**. Disponível em: <<http://cdiac.ornl.gov/trends/trends.htm>>. Acesso em 04.02.2007.

METCALF; EDDY. **Wastewaree Treatment and Reuse** – 4Ed – New York – Mc Graw Hill, 2003.

MORENO, R. B. Z. L. **Efeitos eletrocinéticos no escoamento de fluidos em meio poroso.** Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

MORENO, E.L.; RAJAGOPAL, K.. **Desafios da acidez na catálise em estado sólido.** Quimica Nova, V. 32, n. 2, 538-542, 2009.

MOULIJN, J.A; VAN DIEPEN, A.E.; KAPTEIJN, F. **Catalyst deactivation: is it redictable? What to do?** Applied Catalysis A: General 212, 3–16, 2001.

NAN S.; FANG, H.Y.; CHEN, Z.H.; LIU, F.S. **Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution.** Cement and Concrete Research, v. 30, n. 11, p. 1773-1783, 2000.

NASCIMENTO, G.L.T. **Caracterização de ORMOSILs na forma de monólitos e filmes finos preparados pelo processo sol-gel para aplicações óticas.** Tese (Doutorado em Ciências Químicas). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

NEIVA, J. **Conheça o Petróleo.** 4<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: Livro Técnico, 1983.

OLIVEIRA FILHO, A.; MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q. F. **Otimização de rota tecnológica para seqüestro de CO<sub>2</sub>.** Revista Petro & Química, ed. 292, 2007.

PEDRAZZOLI C. D., **Remediação Eletrocinética de Chumbo em Resíduos Industriais.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

PERUZZO, L.C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

PETROBRAS. **Gestão de emissões atmosféricas: relatório de desempenho, 2005.** Disponível em: <[www.petrobras.com.br/pt/meio-ambiente-e-sociedade/preservando-meio-](http://www.petrobras.com.br/pt/meio-ambiente-e-sociedade/preservando-meio-)

[ambiente/downloads/pdf/131205VersaoFinalPetrobrasInternet.pdf](#)>. Acesso em 20.07.2011.

PINTO, F.V; ESCOBAR, A.S; OLIVEIRA, B.G; LAM, Y.L; CERQUEIRA, H.S; LOUIS, B; TESSONNIER, J.B.; SU, D.S; PEREIRA, M.M. **The effect of alumina on FCC catalyst in the presence of nickel and vanadium.** Applied Catalysis A: General 388, 15–21, 2010.

PLETCHER, D.; WALSH, F.C.. Industrial Eletrochemistry. 2.ed. Chapman and Hall, Londres, 1990.

PLEYSIER, R.; DAI,X.; WINGATE, C.J.; JEFFREY, M.I.. **Microtomography based identifiacion of gold adsorption mechanisms, the measurement of activated carbon activity, and the effect of frothers on gold adsorption.** Minerals Engineering, n. 21, pp. 453–462, 2008.

PONTE, H.A. Fundamentos da Eletrodeposição: Introdução. Curitiba, 1999. Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Paraná.

REICHARDT, K.; LIBARDI, P. L.; MORAES, S. O.; FILHO, V. F. N. **Física para ciências agrárias**, 1997 Disponível em: <[web.cena.usp.br/apostilas/Virgilio/graduação/CAP6.DOC](http://web.cena.usp.br/apostilas/Virgilio/graduação/CAP6.DOC)>. Acesso em 02.04.2008.

RIBEIRO, F.R. *Catálise por selectividade de forma dos zeólitos*, Revista Portuguesa de Química, 2009.

ROCHA, M. T. **Aquecimento global e o mercado de carbono: uma aplicação do modelo CERT.** Tese de doutorado - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba, 2003.

RONCOLATTO, R.E. ; LAM, Y.L. **Effect of vanadium on the deactivation of FCC catalysts.** Braz. J. Chem. Eng., v.15, n. 2., 1998.

RONCOLATTO, R.E. **Redução de emissões gasosas em fcc usando aditivos ao catalisador.** Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley e Sons – New York, 1984.

SANCHES, L.; DOMINGUES, S.; CARUBELLI, A. & MASCARO, L. **Electrodeposition of Ni–Mo and Fe–Mo Alloys from Sulfate-Citrate Acid Solutions**. Journal Brazilian Chemical Society, 2003, n. 14, p. 55.

SCHULTZ, D.R.. Recuperação de Metais Pesados (Pb, Cu e Ni) de Efluentes Industriais Utilizando Reator Eletroquímico de Leito Particulado. Dissertação. 2003. Universidade Federal do Paraná

SHELDON, R. A. In: World Congress on Oxidation Catalysis, 3, 1997. **Anais...** Amsterdam: Elsevier, 1997

SKJÅNES, K.; LINDBLAD, P.; MULLER, J. **BioCO<sub>2</sub> – A multidisciplinary, biological approach using solar energy to capture CO<sub>2</sub> while producing H<sub>2</sub> and high value products**. Biomolecular Engineering, n. 24, 2007, p. 405–413.

SLEJKO, F.L. **Adsorption Technology – A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application** – Marcel Dekker INC, 1985.

SON, W; CHOI, J; AHN, W.S. **Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials**. Microporous and Mesoporous Materials, n. 113, 2008, p. 31-40.

SUFFET, I. H.; MCGUIRE, M.L J. **Activated Carbon Adsorption of organics from Aqueous Phase** – Volume 1 – Ann Arbor Science – USA-1980.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**, Kodansha, Japan, 1990.

TAMBURRI, M. N; PELTZER, E. T; ERIEDERICH, G. E; AYA, I.; YAMANE, K; BREWER, P. G. **A field study of the effects of CO<sub>2</sub> ocean disposal on mobile deep-sea animals**. Marine Chemistry, n.72, 2000, p. 95–101.

TRIGUEIRO, F.E.; MONTEIRO, D.F.J.; ZOTIN, F.M.Z.; AGUIAR, E.F.S. **Thermal stability of Y zeolites containing different rare earth cations.** Journal of Alloys and Compounds, n. 344, 2002, p. 337–341.

VAN BAVEL, C.H.M. **Mean weight-diameter of soil aggregates as a statistical index of aggregation.** Soil Science Society of America. Proceedings, Madison, v.38, p.826-830, 1949.

VASIĆ, S.; GROBÉTY, B.; KUEBLER, J.; GRAULE, T.; BAUMGARTNER, L.; **XRCT characterization of Ti particles inside porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .** Material Characterization, n. 61, 2010, p. 653-660.

XU, B.; ROTUNNO, F.; BORDIGA, S.; PRINS, R.; BOKHOVEN, J.A. **Reversibility os structural collapse in zeolite Y: alkane cracking and characterization.** Journal of Catalysis, n. 241, 2006, p. 66-73.

YEUNG, A. T., SCOTT, T. B., GOPINATH, S.; MENON, R. M.; HSU, C. **Design, fabrication and assembly of an apparatus for electrokinetics remediation studies.** Geotechnical Testing Journal, v. 20, 1997, p. 199-210.

ZHANG, Z.; XU, M.; WANG, H.; LI, Z.. **Enhancement of  $\text{CO}_2$  adsorption on high surface area activated carbon modified by  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  and ammonia.** Chemical Engineering Journal, n. 160, 2010, p. 571–577.

## ANEXOS

### ANEXO I – CÁLCULO DE INCERTEZA PARA A QUANTIDADE ADSORVIDA DE CO<sub>2</sub> NOS TESTES DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

<i>Experimento</i>	$\bar{x}$	<i>n</i>	<i>s</i>	$U_a$	$U_C$	$U_{95}$
Desativado 1	33,43	3	1,67	0,9650	0,9656	1,93
Desativado 2	17,26	3	0,86	0,4983	0,4993	1,00
Experimento A	42,72	3	2,14	1,2332	1,2337	2,47
Experimento B	28,79	3	1,44	0,8311	0,8317	1,66
Experimento C	30,79	3	1,54	0,8888	0,8894	1,78
Experimento D	51,38	3	2,06	1,1866	1,1870	2,37

### ANEXO II – CÁLCULO DE INCERTEZA PARA O TEMPO ESTEQUIMÉTRICO NOS TESTES DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

<i>Experimento</i>	$\bar{x}$	<i>n</i>	<i>s</i>	$U_a$	$U_C$	$U_{95}$
Desativado 1	59,77	3	2,97	1,7132	1,7135	3,43
Desativado 2	31,97	3	1,59	0,9186	0,9192	1,84
Experimento A	73,04	3	3,64	2,0998	2,1000	4,20
Experimento B	53,32	3	2,66	1,5361	1,5364	3,07
Experimento C	49,18	3	2,46	1,4182	1,4185	2,84
Experimento D	69,60	3	2,78	1,6027	1,6031	3,21



## ANEXO III – CÁLCULO DE INCERTEZA PARA OS ENSAIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

<i>Experimento</i>	$\bar{x}$	$n$	$s$	$U_a$	$U_C$	$U_{95}$
Novo	59,63	3	0,89	0,5164	0,5164	1,03
Desativado	14,01	3	0,28	0,1618	0,1618	0,32
Remediado	21,62	3	0,43	0,2496	0,2496	0,50